ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 12 JUIN 1933.

PRÉSIDENCE DE M. Léon LECORNU.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie que la prochaine séance publique annuelle aura lieu le 11 décembre.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la loi du déplacement de l'équilibre chimique.* Note de M. **Henry Le Chatelier**.

Dans une Note antérieure [1], j'ai montré que la loi du déplacement de l'équilibre chimique ne comporte aucune exception connue, à condition de définir convenablement le facteur relatif à la masse des corps en réaction, de prendre leur concentration, c'est-à-dire le nombre de molécules contenues dans une molécule de mélange total.

Cet accord avec l'expérience est une confirmation purement empirique de la loi, par suite sujette à caution. Il est, en effet, souvent arrivé en mécanique chimique que de prétendues lois, vérifiées par un nombre énorme de faits, ont été finalement contredites par quelques résultats contraires et ont dû être remaniées. Cela a été le cas du principe des tensions fixes de dissociation de H. Sainte-Claire Deville, et de celui d'accroissement de la dissociation avec la température; du principe du travail maximum de Berthelot et même du principe de l'équilibre mobile des températures de Van't Hoff, mis en défaut par la solubilité croissante du chlorure de cuivre.

---

(1) *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1557.

Il est donc intéressant d'appuyer la loi du déplacement de l'équilibre chimique sur des bases certaines et de ne pas se contenter d'un simple accord général avec l'expérience. Cela a été fait depuis longtemps pour les trois facteurs : Température, Pression et Force électromotrice ([1]). Je voudrais montrer aujourd'hui que la même démonstration peut être étendue au facteur concentration, ce qui n'a pas encore été réalisé à ma connaissance ([2]).

Soit la réaction équilibrée entre quatre corps gazeux

$$\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D,$$

où A, B, C, D sont les poids moléculaires et α, β, γ, δ les nombres des molécules; soit $\Lambda = \alpha + \beta - \gamma - \delta$ le changement de volume accompagnant la réaction quand elle se produit de gauche à droite.

Je considère un système en équilibre, renfermant dans une molécule de mélange a, b, c, d molécules de chacun des corps en réaction et X molécules de gaz inertes, n'intervenant pas dans la réaction.

Ce système est maintenu à température et pression constante, par contact, sans intervention de résistances passives, avec un milieu indéfini pouvant absorber de la chaleur sans que sa température varie et changer de volume sans que sa pression varie.

Pour établir la loi du déplacement de l'équilibre, il suffit d'écrire que tout déplacement semblable effectué par voie réversible à partir d'un état d'équilibre stable entraîne une consommation de travail à l'extérieur. Comme mécanisme réversible, on peut employer la paroi semi-perméable de Van't Hoff ou tout autre dispositif équivalent, par exemple isoler un corps du mélange après l'avoir solidifié par refroidissement. Dans tous les cas, le résultat sera nécessairement le même, mais les calculs sont beaucoup plus simples avec la paroi semi-perméable.

On fera les opérations suivantes :

Première opération. — On prend une certaine quantité du gaz A dans un réservoir auxiliaire où il possède une pression quelconque p_0. Soit dm la masse ainsi prise exprimée en nombre de molécules. On la comprime pour

---

([1]) H. Le Chatelier, *Recherches sur les équilibres chimiques* (*Ann. des Mines*, **13**, 1888, p. 372).

([2]) Depuis la rédaction de la présente Note, M. Étienne, professeur à l'École des Mines, m'a dit qu'il traitait depuis quelques années cette question dans son cours et comptait en faire prochainement l'objet d'une publication scientifique.

amener sa pression à être égale à la pression partielle p du même gaz dans le système en équilibre. On la fait pénétrer à travers la paroi semi-perméable dans ledit mélange; il se produit alors, pour le rétablissement de l'équilibre, une réaction qui libère ou absorbe une quantité $d\mu$ du même corps A. On continue l'introduction de masses successives dm jusqu'à ce que la quantité m ainsi introduite atteigne une certaine valeur Dm. En même temps la quantité correspondante μ provenant de la réaction atteindra la valeur $\Delta\mu$.

Deuxième opération. — On retire alors par le procédé inverse la même quantité Dm du corps A introduite précédemment, mais cette fois sans laisser la réaction chimique s'accomplir. On revient ainsi par voie réversible à un système écarté de son état d'équilibre. Il suffit d'évaluer les quantités de travail empruntées à l'extérieur du système pour la compression, puis la détente de la masse totale de gaz Dm.

Dans les opérations 1 et 2, compression et détente du gaz, on met en jeu pour une masse dm un travail égal à

$$-dm.\mathrm{RT\,Log}\frac{p_1}{p_0} \quad \text{et} \quad +dm.\mathrm{RT\,Log}\frac{p_2}{p_0},$$

soit au total

$$dm.\mathrm{RT.Log}\frac{p_2}{p_1} = dm.\mathrm{RT}\left(\frac{p_2}{p_1}-1\right).$$

en s'en tenant au premier terme du développement en série du logarithme.

Les pressions partielles p_1 et p_2, d'après leur définition même, sont exprimées en fonction des concentrations c_1 et c_2 et de la pression totale P par les formules

$$p_1 = (1+\varepsilon)c_1\mathrm{P} \quad \text{et} \quad p_2 = (1+\varepsilon)c_2\mathrm{P},$$

où le terme correctif ε est nul pour les gaz parfaits et très faible pour les gaz et vapeurs réelles, de telle sorte qu'il peut être considéré comme exactement le même pour deux mélanges 1 et 2 de compositions infiniment voisines. On a donc rigoureusement la relation

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{c_2}{c_1}.$$

Exprimons maintenant c_1 et c_2 en fonction de la composition des mélanges gazeux 1 et 2 :

$$c_2 = \frac{a+m+\Delta\mu}{1+m-\frac{\Lambda}{\alpha}\Delta\mu}, \qquad c_1 = \frac{a+m+\mu}{1+m-\frac{\Lambda}{\alpha}\mu}.$$

On trouve ainsi, tous calculs faits, après suppression des infiniment petits du second ordre, la valeur suivante du rapport c_2/c_1 :

$$\frac{c_2}{c_1} = 1 + \left(\frac{1}{a} + \frac{\Lambda}{\alpha}\right)(\Delta\mu - \mu).$$

Exprimant μ en fonction de m, il vient finalement pour le travail total

$$\mathrm{RT}\int\left(\frac{c_2}{c_1} - 1\right)dm = \mathrm{RT}\int\left(\frac{1}{a} + \frac{\Lambda}{\alpha}\right)\left(\Delta\mu - m\frac{\Delta\mu}{\mathrm{D}m}\right)dm,$$

ce qui donne, tous calculs faits, l'expression très simple

$$\text{travail extérieur} = \frac{\mathrm{RT}}{2}\left(\frac{1}{a} + \frac{\Lambda}{\alpha}\right)\mathrm{D}m\,\Delta\mu.$$

Ce travail doit être négatif, mais le coefficient $(1/a + \Lambda/\alpha)$ peut changer de signe suivant les valeurs des trois grandeurs a, Λ et α. Il n'y a donc aucune conséquence générale à tirer de cette relation. Exprimons les variations de masse en fonction des variations de concentration. On a, comme nous l'avons indiqué précédemment [1],

$$\mathrm{D}m = \frac{\mathrm{D}c}{1 - a} \quad \text{et} \quad \Delta\mu = \frac{\Delta c}{a\left(\frac{1}{a} + \frac{\Lambda}{\alpha}\right)}.$$

Substituons dans l'expression ci-dessus :

$$\text{travail extérieur} = \frac{\mathrm{RT}}{2}\,\frac{\mathrm{D}c\,\Delta c}{a(1 - a)} < 0.$$

C'est-à-dire que la variation de concentration Δc de A résultant de la réaction chimique est bien de signe contraire à la variation de concentration du même corps : $\mathrm{D}c$, produite tout d'abord par l'introduction dans le système de nouvelles quantités de ce corps. En effet, par définition même a et $(1 - a)$ sont toujours positifs.

La loi du déplacement de l'équilibre chimique est donc rigoureusement établie en ce qui concerne le facteur concentration, comme cela était fait depuis longtemps pour les trois autres facteurs : Température, pression et force électromotrice.

Cette démonstration ne vise que les systèmes formés de gaz et de vapeurs, mais il est facile de l'étendre aux systèmes liquides en remarquant

(1) *Loc. cit.*

la proportionnalité des variations relatives de concentrations entre un mélange gazeux et un mélange liquide en équilibre.

On a pour chaque corps la relation

$$\frac{dc}{c} = i\frac{dC}{C};$$

i étant un coefficient qui varie lentement avec la concentration et la température, mais qui peut être considéré comme invariable dans les changements infiniment petits, seul envisagés ici. La loi du déplacement de l'équilibre est donc également rigoureuse pour les systèmes liquides.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les propriétés antioxygènes de certains alcaloïdes.* Note de MM. **Charles Achard**, **Augustin Boutaric** et **Jean Bouchard**.

L'un de nous a signalé antérieurement [1] que les alcaloïdes se comportaient comme le font les antioxygènes vis-à-vis de la réduction du bleu de méthylène par le tissu hépatique et par le lait. Comme les antioxygènes, ces substances diminuent la vitesse de la décoloration produite sur le bleu de méthylène dans des conditions bien déterminées par le tissu hépatique et par le lait.

Francis Perrin [2] et Privault [3] ayant constaté que les substances antioxygènes ont la propriété de diminuer le pouvoir fluorescent que présentent en solution les substances fluorescentes les plus diverses, il nous a paru intéressant d'examiner à cet égard un certain nombre d'alcaloïdes. Comme substance fluorescente nous avons utilisé l'uranine ou fluorescéinate de sodium prise en solution aqueuse ou en solution alcoolique sous une concentration correspondant à 1^g par litre de fluorescéine acide.

Au moyen du fluoromètre de Francis Perrin, nous avons comparé l'intensité de la lumière de fluorescence émise par une cuve contenant la solution précédente d'uranine à celle qu'émet la même cuve après qu'on a ajouté à la solution d'uranine des quantités variables de divers alcaloïdes. Le pouvoir fluorescent de l'uranine diminuant dès que la solution sur laquelle on le mesure présente une réaction acide, nous n'avons pu utiliser

(1) A. Boutaric et T. Jacquinot, *Bul. Acad. Médecine*, **107**, n° **28**, 1932, p. 1054.
(2) Francis Perrin, *Comptes rendus*, **184**, 1927, p. 1121
(3) M. Privault, *Comptes rendus*, **184**, 1927, p. 1120.

pour les comparaisons précédentes que les alcaloïdes n'abaissant pas de façon appréciable le coefficient pH de la solution d'uranine. Nous avons été ainsi conduits à éliminer de nos essais : le chlorhydrate d'émétine, le sulfate de spartéine, le chlorhydrate de pilocarpine, qui, à la dose de 1 pour 1000, font passer le coefficient pH de la solution d'uranine de la valeur 7,4 à une valeur inférieure à 6,6.

Le Tableau I donne, pour les alcaloïdes dont nous avons pu disposer, la valeur du pouvoir fluorescent de la solution d'uranine additionnée de ces alcaloïdes sous des concentrations de 0,5, 1, 2 et pour certains 5 et même 10g par litre, le pouvoir fluorescent en l'absence d'alcaloïde étant à peu près égal à l'unité ([1]).

Tableau I. — *Solutions aqueuses.*

Alcaloïdes.	Pouvoir fluorescent.				
	0g,5 p. l.	1g p. l.	2g p. l.	5g p. l.	10g p. l.
Azotate de pilocarpine	0,79	0,66	0,53	–	–
Sulfate de quinine	0,83	0,71	–	–	–
Sulfate d'atropine	0,85	0,74	0,60	–	–
Chlorhydrate de morphine	0,85	0,77	0,64	0,44	0,35
Chlorhydrate d'éthylmorphine (dionine)	0,85	0,77	0,66	0,47	0,37
Chlorhydrate de cocaïne	0,87	0,78	–	–	–
Sulfate de strychnine	0,89	0,82	0,72	–	–
Azotate d'aconitine	0,89	0,83	0,74	–	–
Caféine	0,91	0,87	0,77	0,68	–
Chlorhydrate d'acétylmorphine (héroïne)	0,93	0,89	0,81	0,71	0,63
Bromhydrate d'homatropine	0,93	0,89	0,83	–	–
Théobromine	0,93	–	–	–	–

Le Tableau II représente les résultats d'expériences analogues faites sur des solutions alcooliques d'uranine, ce qui nous a permis d'étudier l'action des alcaloïdes pris, non sous forme de sels comme dans le Tableau I, mais à l'état de bases libres, c'est-à-dire dans des conditions où ils sont généralement insolubles dans l'eau.

(1) Un alcaloïde est d'autant plus actif, du point de vue qui nous occupe, que, pris sous une concentration déterminée, il fournit une valeur plus faible du pouvoir fluorescent.

TABLEAU II. — *Solutions alcooliques.*

Alcaloïdes.	Pouvoir fluorescent. 0g,5 p. l.	1g p. l.	2g p. l.
Belladone	0,82	0,68	0,47
Colchicine	0,89	0,81	0,72
Digitaline	0,91	0,85	»
Nicotine	0,91	0,85	0,79
Vératrine	0,93	0,89	»
Codéine	0,94	0,91	0,85

En résumé, tous les alcaloïdes que nous avons étudiés diminuent nettement le pouvoir fluorescent de l'uranine, que celle-ci soit prise en solution alcoolique ou en solution aqueuse.

Ainsi, qu'il s'agisse de l'action exercée sur la décoloration du bleu de méthylène par les tissus animaux ou par le lait, ou de l'action exercée sur le pouvoir fluorescent des solutions fluorescentes et notamment de l'uranine, les alcaloïdes que nous avons essayés se comportent comme des antioxygènes.

Dès leurs premières recherches sur les antioxygènes, Charles Moureu et Charles Dufraisse ont signalé (¹) que la plupart des antithermiques sont des antioxygènes et « sans doute le sont-ils, écrivaient-ils, parce qu'ils atténuent l'intensité des oxydations dans l'économie ». Et ils ajoutaient : « n'y aurait-il pas là la clé de l'action physiologique des antithermiques en général ». D'une manière analogue, on peut se demander si la propriété antioxygène que nous avons reconnue sur la plupart des alcaloïdes par deux de ses manifestations les plus générales, ne prend pas quelque part à l'action, d'ailleurs diverse et complexe, qu'ils exercent dans l'économie.

M. **J.-B. Charcot** fait hommage à l'Académie de son *Rapport préliminaire sur la campagne du « Pourquoi-Pas? » en* 1932.

NOMINATIONS.

La **Section de Chimie** est désignée pour représenter l'Académie à la célébration du deuxième centenaire de la naissance de Joseph Priestley, Associé étranger de l'Académie, organisée par la *Société Chimique de France*, le 15 juin 1933.

(¹) Ch. Moureu et Ch. Dufraisse, *Comptes rendus*, **174**, 1922, p. 258.

MÉMOIRES LUS.

PALÉONTOLOGIE. — *Des principes qui ont présidé à l'évolution biomécanique des Mammifères.* Note [1] de M. **Henry Fairfield Osborn.**

Grande est ma satisfaction en présentant à l'Académie, dans le pays qui fut le berceau de la Paléontologie, le principe d'évolution inductive qui a guidé mes travaux. Il est le résultat de 45 années d'observations poursuivies sur les restes de Mammifères fossiles conservés dans les collections du Musée américain d'Histoire naturelle. Ces Mammifères, au nombre de 5 en 1891 à la suite des découvertes de Leidy dans les Montagnes Rocheuses et de ses descriptions, s'élèvent actuellement à plus de 31 000, du Mésozoïque au Pléistocène, venant de tous les continents du monde. On y trouve des représentants de tous les ordres de Mammifères existants et éteints; on y compte 625 formes de Titanothères, et 850 formes de Proboscidiens.

Ils ont été récoltés pour la plupart par moi en des pays divers, et ont été l'objet de descriptions détaillées : ils m'ont permis de dresser les tableaux phylogéniques [2] que je présente à l'Académie, où ces êtres sont figurés, reconstitués et rapprochés en séries continues. Ils montrent le développement de nos connaissances depuis Cuvier, Lamark, Darwin. Au temps de Darwin on ne connaissait que deux genres de Proboscidiens, nous en connaissons 45 genres et 300 espèces; ces découvertes autorisent des généralisations impossibles à nos devanciers.

Elles m'ont amené au principe de l'*aristogenèse*, principe essentiellement biomécanique, basé directement sur le développement du mécanisme des membres, du crâne, des défenses et des dents. Ce principe n'est pas déductif, spéculatif ni philosophique, et nous ignorons encore s'il est applicable à l'évolution biochimique ou biophysique.

Les caractères sur lesquels il est fondé sont de deux sortes. Les premiers (*aristogènes*) sont des adaptations directes du *géneplasme*, sans anticipation dans le somoplasme, par habitude, usage ou manque d'usage; leur évolution est lente, séculaire : tels sont les cônes dentaires, les rudiments de cornes.

---

(1) Séance du 22 mai 1933.

(2) Ces tableaux vont paraître incessamment dans une autre publication.

Les seconds (*allométrons*) correspondent à des changements des proportions déterminés par l'influence de l'habitude sur le somoplasme, et non prédéterminés dans le généplasme, tels la brachycéphalie et la dolichocéphalie, brachydactylie et dolichodactylie, ils sont relativement rapides dans leur évolution.

Une illustration concrète des caractères *aristogènes* est fournie dans notre Tableau III montrant les transformations des molaires du Mastodon de Cuvier, au cours de la période de 20 000 ans qui s'étend de l'Oligocène au Miocène. Ce phylum, désigné de nos jours sous le nom de Trilophodon, a pu être suivi de l'Eurasie, au nord de l'Afrique, à l'Amérique du Nord où il s'est montré le plus complet et le plus remarquable connu jusqu'à ce jour. Il montre l'illustration la plus convaincante du principe biomécanique de l'aristogenèse, dans l'émergence lente et graduelle, sous la forme d'une élévation à peine discernable, de l'émail de la molaire. Elle s'élève graduellement en un cône pour fonctionner finalement dans la mastication, et s'étendre en surfaces irrégulières, plissées d'émail dur et résistant.

Notre Tableau III montre l'existence de sept aristogènes dans la molaire ancestrale du *Maeritherium* du Fâyum, sept dans celle du *Palæomastodon*, dix dans celle du *Phiomaïa Osborni* du Fayum, espèce ancestrale du *Mastodon angustidens* type de Simorre. Ces Mastodontes primitifs ont émigré d'Afrique vers le sud de la France, où l'on trouve le *Trilophodon pontilevensis* du Calcaire de Montabuzard, si étroitement uni aux *Trilophodon Cooperi* du Miocène du Bélouchistan. On la mit ensuite dans la série des Siwalik dans *Trilophodon palæindicus* à 20 aristogènes, *Trilophodon chinjiensis* (25 aristogènes, *Trilophodon macrognathus* (37 aristogènes).

Dans cette série à évolution lente, le généplasme ajoute à la molaire une aristogène par million d'années ; il en est à évolution plus rapide, comme celle de l'*Elephantoïde Stegodon*.

A l'inverse de ce que nous révèlent les caractères aristogènes, nos Tableaux IV-VIII ont pour but de mettre en évidence que les changements dans les proportions ou dimensions dentaires et craniennes, distinguées par nous sous le nom d'*allométrons*, évoluent très rapidement et indépendamment des autres. Nous les considérons comme dus à d'autres causes, mais leur importance pour l'adaptation n'est pas moins grande.

C'est sur les combinaisons et les apparitions de ces caractères *aristogènes* et *allométrons* que tous les paléontologistes se sont basés d'après Cuvier, jusqu'à Leidy, Cope, Marsh, Kowalevsky, Gaudry, Depéret, Boule, Scott, Osborn, pour définir les espèces et les genres des Mammifères fossiles.

Les espèces vivantes de nos Mammifères actuels sont caractérisées de semblable façon, les changements qui correspondent chez eux à ce que nous appelons leur développement ou leur dégénération sont de même essentiellement allométriques.

Considérations théoriques. — Il me reste maintenant à indiquer brièvement les différences entre l'aristogenèse comme principe inductif bien établi et la déduction philosophique d'Aristote connue maintenant sous le nom d'*éntéléchie* ou le plus récent *néo-vitalisme* de Driesch, ou la brillamment conçue et exprimée *évolution créatrice* de Bergson. C'est vraiment un étonnant résultat des 45 ans d'observations qui révèle que le principe de l'aristogenèse s'accorde plus étroitement avec les déductions d'Aristote (322 B. C.) qu'avec celles de Darwin (1859 A. D.). La déduction philosophique d'Aristote en ce qui concerne la biomécanique des dents a été exprimée clairement ainsi :

« Qu'est-ce qui s'oppose donc dans la Nature à ce que les parties fassent leur apparition, suivant une loi? Par exemple que les dents apparaissent nécessairement de telle façon que les antérieures soient incisives pour trancher la nourriture, et que les molaires soient plates et larges pour broyer les aliments? Ces différences sont-elles l'effet du hasard, ou l'aboutissant d'un but déterminé? Nous avons prouvé qu'elles ne pouvaient dépendre du hasard, il s'ensuit nécessairement qu'elles ont un but. La Nature agit donc et produit en vue d'un but » [1].

L'essence de la doctrine de Lamarck est que les adaptations nouvelles biomécaniques sont post-habituelles ou post-empiriques, tandis que nous observons universellement que les aristogènes sont préexpérimentaux ou proempiriques. Ainsi le principe de l'aristogenèse ne donne pas raison aux quatre principes clairement énoncés par Lamarck (1815-1822) et résumés ainsi :

« Mais de grands changements dans les circonstances amènent pour les animaux de grands changements dans leurs besoins, et de pareils changements dans les besoins en amènent nécessairement dans les actions. Or, si les nouveaux besoins deviennent constants ou très durables, les animaux prennent alors de nouvelles *habitudes*.... Or, si de nouvelles circonstances, devenues permanentes pour une race d'animaux, ont donné à ces animaux de nouvelles *habitudes*..., il en sera résulté l'emploi de telle

---

(1) Osborn, Henry Fairfield, *From the Greeks to Darwin*, seconde édition, p. 85 et 86, New-York and London, 1929.

partie... et, dans certains cas, le défaut total d'emploi de telle partie qui est devenue inutile [1]. »

Quand nous disons que les aristogènes s'élèvent spontanément du généplasme devant l'expérience, comment ce fait ressemble ou diffère-t-il du « néovitalisme » de Roux-Driesch (1914) ou de « l'évolution créatrice » de Bergson (1911)? Cela est une question compliquée.

Il diffère dans au moins quatre faits très fondamentaux : 1° les aristogènes ne suivent pas certaines lignes prescrites ou prédestinées; 2° ils ne sont pas tout à fait spontanés et autochtones; 3° les aristogènes sont au contraire excessivement divergents; 4° ils s'élèvent du généplasme comme réactions adaptives, comme conditions séculaires. biotiques et de longue durée, et d'habitudes séculaires correspondantes; 5° théoriquement ils représentent la qualité potentielle du généplasme plutôt qu'une entéléchie.

Dans la radiation adaptive très variée des Proboscidiens, on observe que les aristogènes et les allométrons correspondent par des réactions adaptives biomécaniques à la plus grande variété de nourriture et de terrain, depuis l'humide jusqu'à l'aride, depuis le boisé au déboisé, des bulbes et herbages mous aux herbes dures et siliceuses, des marécages jusqu'aux plateaux déserts, de l'équateur aux régions arctiques — bref, à toutes les variétés concevables d'environnement depuis les habitudes complètement aquatiques de *Mœritherium* jusqu'à l'habitude de la tundra du Mammouth.

Le contraste principal entre le principe inductif de l'aristogenèse et le principe déductif de Driesch (néovitalisme), de Lloyd Morgan (émergence), de Smuts (holisme), de Bergson (évolution créatrice), est que ces derniers sont énoncés philosophiquement comme explications théoriques des causes d'adaptation, *tandis que l'aristogenèse ne prétend aucunement pénétrer le secret de causation. L'aristogenèse est, simplement, une expression de phénomènes observés actuellement; elle laisse ces phénomènes entièrement sans même l'atome d'une explication ou d'une hypothèse, encore moins d'une théorie.*

(1) *Idem*, p. 240-241, quoting from Lamarck's (*Philosophie Zoologique*, 1, p. 223-224).

PLIS CACHETÉS.

M. **Pierre Rosenthal** demande l'ouverture d'un pli cacheté reçu dans la séance du 8 décembre 1919 et enregistré sous le n° 8715.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient une Note intitulée *Cure de régénérescence par la sérothérapie interhumaine*.

(Renvoi à la Section de Médecine et Chirurgie.)

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Le Cadastre et l'Impôt foncier*, par Th. Dreux. (Présenté par M. Charles Lallemand.)

2° *Copépodes pélagiques*, par Maurice Rose, fascicule 26 de la *Faune de France*.

3° *Sir* Prafulla Chandra Ray *seventieth Birth day Commemoration volume published by the Indian Chemical Society*.

4° *Les variations périodiques des glaciers des Alpes suisses*, 53e rapport annuel par Paul-Louis Mercanton.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les fonctions méromorphes dans le cercle-unité*. Note de M. **K. L. Hiong**, présentée par M. Goursat.

1. M. G. Valiron a défini les ordres des fonctions holomorphes d'ordre infini pour $|z|<1$ au moyen des fonctions-types [1]; en étendant la théorie de ma dernière Note [2], je peux donner d'une façon analogue une définition de l'ordre des fonctions méromorphes d'ordre infini dans le

(1) G. Valiron, *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 741.

(2) King-Lai Hiong, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 239.

cercle-unité. Soit $f(z)$ une telle fonction; j'appellerai *ordre* de $f(z)$ toute fonction non-décroissante $\rho(1/1-r)$ telle que si petit que soit ε, on ait

$$T(r) < \left(\frac{1}{1-r}\right)^{\rho\left(\frac{1}{1-r}\right)(1+\varepsilon)}, \quad r_0(\varepsilon) < r < 1; \quad T(r) > \left(\frac{1}{1-r}\right)^{\rho\left(\frac{1}{1-r}\right)(1-\varepsilon)}, \quad r = r_n\left(\begin{matrix} n = 1, 2, \ldots \\ r_n \to 1 \end{matrix}\right)$$

$U(X) = X^{\rho(X)}$ vérifiant la condition de la croissance normale de M. Borel

$$U(X') < U(X)^{1+\varepsilon} \quad \text{avec} \quad X' = X\left[1 + \frac{1}{\log U(X)}\right].$$

Le théorème relatif à la densité des zéros de $f(z) - \alpha$ qui a été établi dans la Note citée s'étend ici aisément.

2. La décomposition en facteurs primaires d'une fonction $f(z)$ méromorphe pour $|z| < 1$ a été étudiée par MM. F. et R. Nevanlinna dans le cas où le genre $p = 0$, je vais traiter ici tous les autres cas.

Supposons d'abord l'ordre ρ fini; on a par définition $p - 1 \leqq \rho < p$ pour ρ non entier et $p = \rho$ ou $\rho - 1$ dans le cas contraire. Si $p \geqq 2$, on peut former, en désignant par $a_\nu = r_\nu e^{i\varphi_\nu}$ le $\nu^{\text{ième}}$ zéro ou pôle le produit de M. Picard [1]

$$P(z) = \prod_{\nu=1}^{\infty} \frac{z - a_\nu}{z - e^{i\varphi_\nu}} e^{\Phi_\nu(z)}, \qquad \Phi_\nu(z) = \frac{a_\nu - e^{i\varphi_\nu}}{z - e^{i\varphi_\nu}} + \ldots + \frac{1}{p}\left(\frac{a_\nu - e^{i\varphi_\nu}}{z - e^{i\varphi_\nu}}\right)^p,$$

et, en majorant $m(r, P)$ au lieu de $\log M(r, P)$ avec une approximation assez grande, on parvient à une inégalité qui donne

$$(\alpha) \qquad T(r, P) < \left(\frac{1}{1-r}\right)^{\rho+\varepsilon} \qquad \text{pour } r_0(\varepsilon) < r < 1.$$

Mais, si $p = 1$, il ne sera plus possible de trouver ce résultat avec le produit de Picard; je forme dans ce cas le produit suivant que j'appelle produit de Nevanlinna

$$P(z) = \prod_{\nu=1}^{\infty} \frac{a_\nu - z}{e^{i\varphi_\nu} - r_\nu z} e^{\frac{(1-r_\nu)(z + e^{i\varphi_\nu})}{e^{i\varphi_\nu} - r_\nu z}}.$$

Un calcul un peu différent du précédent conduit encore à l'inégalité (α). (On peut aussi former le produit de Nevanlinna pour $p \geqq 2$.)

Le théorème de Jensen donne une inégalité de sens contraire et l'on peut conclure que l'*ordre du produit* $P(z)$ *ainsi formé est égal à* ρ *pour un* α *non exceptionnel.*

---

[1] E. PICARD, *Comptes rendus*, 92, 1881, p. 690.

Je démontre ensuite la proposition suivante qui généralise le théorème fondamental de M. Hadamard relatif aux fonctions entières :

Une fonction $F(z)$ *méromorphe pour* $|z| < 1$ *d'ordre* ρ *peut se mettre sous la forme*

$$F(z) = z^s e^{G(z)} \frac{\Pi D_p(z, a_\mu)}{\Pi D_q(z, b_\nu)} = z^s e^{G(z)} \frac{P(z)}{Q(z)},$$

où a_μ *et* b_ν *sont respectivement le* $\mu^{\text{ième}}$ *zéro et le* $\nu^{\text{ième}}$ *pôle de* $F(z)$, $G(z)$ *est une fonction holomorphe pour* $|z| < 1$ *et* $\Pi D_n(z, c_\lambda)$ *désigne un produit de Nevanlinna quand* $n = 1$ *et un produit de Picard (ou de Nevanlinna) lorsque* $n \geq 2$. *Si* ρ_1, ρ_2 *et* ρ_3 *sont les ordres de* $e^{G(z)}$, $P(z)$ *et* $Q(z)$, *on a*

$$\rho_1 \leqq \rho, \quad \rho_2 \leqq \rho \quad \text{et} \quad \rho_3 \leqq \rho,$$

et ρ *ne dépasse pas le plus grand des trois nombres* ρ_1, ρ_2 *et* ρ_3.

3. Pour le cas de l'ordre infini, il suffit de former le produit de Picard

$$P(z) = \prod_{\nu=1}^{\infty} \frac{z - a_\nu}{z - e^{i\varphi_\nu}} e^{\Phi_\nu(z, p_\nu)}, \quad \Phi_\nu(z, p_\nu) = \frac{a_\nu - e^{i\varphi_\nu}}{z - e^{i\varphi_\nu}} + \ldots + \frac{1}{p_\nu}\left(\frac{a_\nu - e^{i\varphi_\nu}}{z - e^{i\varphi_\nu}}\right)^{p_\nu}.$$

En majorant convenablement $\log M(r, P)$ cette fois-ci, on peut déterminer p_ν par la méthode de M. Denjoy et, moyennant sa limitation, on obtient

$$\log M(r, P) < \left(\frac{1}{1 - r}\right)^{\rho\left(\frac{1}{1-r}\right)[1+\varepsilon(r)]}, \quad \lim_{r \to 1} \varepsilon(r) = 0.$$

On arrive alors à établir que *pour un* α *non exceptionnel* $\rho(1/1 - r)$ *est un ordre de* $P(z)$. On démontre ensuite un théorème analogue à celui du n° 2.

4. Les propriétés de $T(r)$ permettent de démontrer la proposition :

Étant donnée une fonction méromorphe pour $|z| < 1$ *et d'ordre* ρ *fini ou infini, si on la met sous la forme du produit de deux facteurs* $\varphi(z)$ *et* $\psi(z)$ *méromorphes pour* $|z| < 1$ *et que l'ordre* ρ_1 *de l'un des facteurs* $\varphi(z)$ *est au plus égal à* ρ, *il en est de même de l'ordre* ρ_2 *de* $\psi(z)$.

et quelques corollaires qui sont utiles pour la suite.

5. En utilisant les résultats des n°s 3, 4 et une méthode de M. Valiron, je suis parvenu à la proposition simple :

Si $\rho(1/1 - r)$ *est un ordre infini de la fonction* $f(z)$ *méromorphe pour* $|z| < 1$, *il est également un ordre de la dérivée* $f'(z)$.

Dans le cas de l'ordre fini, j'ai trouvé un résultat un peu moins précis

6. En poursuivant l'étude importante de M. Valiron sur les points singuliers [1], j'obtiens dans le cas de l'ordre infini le théorème :

---

[1] G. VALIRON, *Bull. des Sc. math.*, 56, 1932, p. 10.

Soit $f(z)$ une fonction méromorphe pour $|z| < 1$ et d'ordre infini, si $\rho(1/1-r)$ est un ordre de $f(z)$, il existe sur la circonférence-unité au moins un point z_0 tel que si petit que soit le nombre positif δ, en désignant par $r(n, f, \alpha)$ le module d'un zéro de $f(z) - \alpha$ appartenant au domaine défini par $|z| < r$ et $|z - z_0| < \delta$ et en faisant tendre r vers 1, la somme

$$\Sigma[1 - r(n, f, \alpha)]^{\rho\left(\frac{1}{1-r}\right)(1+\varepsilon)}$$

converge pour tous les α, et la somme

$$\Sigma[1 - r(n, f, \alpha)]^{\rho\left(\frac{1}{1-r}\right)(1-\varepsilon)}$$

diverge sauf deux α au plus.

On peut dire que z_0 est un point de Borel d'ordre $\rho(1/1-r)$ suivant la terminologie de M. Valiron.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Propriétés générales des correspondances multiformes.* Note [1] de M. G. **Bouligand**, présentée par M. Élie Cartan.

Les correspondances entre un point M d'un certain espace et une collection $\gamma(M)$ d'éléments d'une classe Γ ont été considérées par divers auteurs [2]. Sans souci de contribuer à leur théorie abstraite, j'ai été conduit, en étudiant contingents, paratingents, projetantes d'un point sur un ensemble, à reconnaître des propriétés générales de ces correspondances. Celle dont j'ai tiré les applications les plus nombreuses est la *semi-continuité supérieure d'inclusion* (ou $\overline{\text{S. C. I.}}$) [3]. *En supposant que* l'espace de M et la classe Γ soient des ensembles métriques compacts en eux-mêmes, j'ajouterai la propriété suivante :

Si l'élément M *décrit dans son espace un continu et de plus si la collection* $\gamma(M)$ *jouit de la* $\overline{\text{S. C. I.}}$ *et, dans la classe* Γ *est un continu* (pour chaque M), *la réunion de tous les* $\gamma(M)$ *est un continu de la classe* Γ.

Mon raisonnement, établissant déjà un cas particulier de ce théorème [4],

---

[1] Séance du 6 juin 1933.

[2] Fl. Vasilesco, *Thèse*, Paris, 1925, Chap. III; C. Kuratowsky, *Fund. Math.*, 18, 1932, p. 148.

[3] G. Bouligand, *Ens. Math.*, 30, 1931, p. 240; 31, 1932, p. 14-22.

[4] *Introduction à la Géométrie infinitésimale directe*, p. 45.

s'applique au cas général. En effet, grâce à la $\overline{\text{S. C. I.}}$, la réunion des $\gamma(M)$ est un ensemble fermé : si elle se décomposait en deux ensembles fermés disjoints chaque $\gamma(M)$ en tant que continu serait inclus dans l'un d'eux, et cela impliquerait une décomposition du lieu de M en deux ensembles fermés disjoints, laquelle est incompatible avec sa qualité de continu. Par exemple, la réunion des paratingentes d'un continu du plan euclidien est un continu de droites, et cela subsiste dans l'espace à trois dimensions, d'après un théorème de M. J. Mirguet ([1]).

Je laisse ici de côté une autre propriété importante, la $\underline{\text{S. C. I.}}$, rencontrée dans des applications, d'un côté par M. E. Blanc, de l'autre par Mlle Charpentier ([2]), et je vais m'occuper de l'aptitude à la convergence : elle consiste en la possibilité d'attacher, à chaque suite de points M_i tendant vers un point M_0, une suite d'éléments de la classe Γ, dont le terme général prélevé sur $\gamma(M_i)$ converge vers un élément unique appartenant à $\gamma(M_0)$. Cette propriété n'est réalisée pour certains contingents, paratingents, que pour une structure particulière de l'ensemble générateur (elle n'a pas lieu pour le paratingent de deux droites concourantes). Supposons que l'espace M et la classe Γ soient des espaces métriques compacts en eux-mêmes, que $\gamma(M)$ soit fermé et soumis à la $\overline{\text{S. C. I.}}$ On a le théorème suivant :

Pour qu'au point M *soit réalisée l'aptitude à la convergence, il faut et il suffit que, pour tout couple* M', M'' *de points de* E *infiniment voisins de* M_0, *la distance dans* Γ *entre* $\gamma(M')$ *et* $\gamma(M'')$ *tende vers zéro.*

L'aptitude à la convergence permet parfois de substituer des suites aux ensembles dont on fait l'étude locale. Par exemple, pour former les divers contingents ou paratingents d'un ensemble ponctuel en un point d'accumulation M_0, on peut à cet ensemble substituer une suite (formée dans le cas du ptg ordinaire, en prenant une suite de ptg^tes^ qui soit dense sur le ptg local, et attachant à chacune d'elles une suite de cordes inclinées sur elle d'un angle infiniment petit et d'extrémités infiniment voisines de M_0).

J'expose alors mon idée sur un exemple concret. M. G. Durand a établi ([3]) le résultat suivant : soit $\{M_i\}$ une suite de points ρ-distants d'un ensemble E, dont chacun admet une projection P_i de telle sorte que les M_i tendent vers une limite unique M, les P_i tendent eux-mêmes vers une limite

([1]) J. Mirguet, *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 510.

([2]) Voir ici même les Notes subséquentes de ces auteurs.

([3]) *Thèse* (*Journal de Mathématiques*, **10**, iv, 1931, p. 359).

unique P. Alors le paratingent en M de la suite des M_i est dans le plan perpendiculaire en M à MP.

Avec nos conventions, la suite considérée par M. G. Durand est telle que ses projetantes jouissent de l'aptitude à la convergence. Donnons-nous, dans l'espace euclidien à trois dimensions, un ensemble ponctuel formé E, et soit M un point ρ-distant sur lequel la correspondance $[\mathcal{C}]$ entre M et son faisceau de projetantes jouisse de l'aptitude à la convergence. Étant donnée la possibilité, sans altérer le paratingent en M, de remplacer l'ensemble E_ρ des points ρ-distants par une suite tendant vers M, on déduit immédiatement de la proposition de M. G. Durand qu'il y a planéité du paratingent de E_ρ en M.

D'après le théorème précédent, il faut et il suffit pour cela que la distance angulaire du système des projetantes de deux points ρ-distants tendant indépendamment vers M tende vers zéro.

Il serait d'ailleurs facile de passer de cet exemple particulier à un énoncé abstrait étendant à l'ensemble E en un point où règne l'aptitude à la convergence une propriété reconnue pour les suites.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la structure de certaines lois générales régissant des correspondances multiformes.* Note [1] de M. **E. Blanc**, présentée par M. Élie Cartan.

Dans une précédente Note [2], j'ai introduit une « semi-continuité inférieure d'inclusion » $(\underline{\text{S. C. I}})$ analogue à la semi-continuité supérieure d'inclusion $(\overline{\text{S. C. I.}})$ de M. G. Bouligand [3]. Cette $\underline{\text{S. C. I.}}$ s'introduisait comme une traduction géométrique généralisée des propriétés des formes indéterminées 0/0 étudiées par M. W. H. Young. Je donnais aussi un exemple d'un mode de continuité particulier produit par la coexistence des deux S. C. I. susmentionnées. La comparaison de ces notions avec des notions voisines, introduites par M. F. Vasilesco [4] d'une part, et par M. K. Kuratowski (*Fund. Math.*, 18, p. 148-159) d'autre part, m'a conduit à la systématisation qui va suivre. Je me bornerai à résumer mes résultats.

(1) Séance du 6 juin 1933.

(2) *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 600-602.

(3) *Ens. math.*, **30**, 1931, p. 240; **31**, 1932, p. 14-22.

(4) *Thèse*, Paris, 1925, p. 12 et suiv.

Soit une correspondance multiforme $[M/\gamma(M)]$ entre des « points » M d'un espace métrique et compact $\mathcal{M}$ et des ensembles fermés $\gamma(M)$ d'éléments prélevés, quel que soit M, sur un espace $\mathcal{G}$ lui aussi métrique et compact. Je définis au point M les deux ensembles $\mathcal{A}(M)$ et $\mathcal{L}(M)$ formés d'éléments de $\mathcal{G}$.

Un élément a de $\mathcal{G}$ appartiendra à $\mathcal{A}(M)$, s'il existe une suite de points M_n ayant pour point limite unique dans $\mathcal{M}$ le point M, et tels que l'on puisse prélever sur $\gamma(M)$ un élément g_n, les g_n ayant a pour élément limite. Cet ensemble coïncide avec « l'accumulatif » de ma Note citée si M et $\gamma(M)$ sont définis comme dans cette Note.

Un élément l de $\mathcal{G}$ appartient à $\mathcal{L}(M)$ si, pour tout ε, on peut trouver η tel que la condition $D(M, M') < \eta$ entraîne l'existence dans $\gamma(M')$ d'un élément distant de l de moins de ε. [$D(M, M')$ représente la distance dans $\mathcal{M}$ de M à M'.]

On montre que $\mathcal{A}(M)$ contient $\mathcal{L}(M)$.

Les semi-continuités et continuités définies par les divers auteurs se ramènent alors, dans les champs d'hypothèses indiqués par ces auteurs, aux relations suivantes d'inclusion ou d'équivalence :

I. $\gamma(M) \supset \mathcal{A}(M)$: $\overline{\text{S. C. I.}}$ de M. Bouligand, semi-continuité supérieure de M. Kuratowski, fermeture horizontale de M. Vasilesco.

II. $\gamma(M) \subset \mathcal{L}(M)$: Fermeture extérieure de M. Vasilesco, semi-continuité inférieure de M. Kuratowski.

III. $\gamma(M) \subset \mathcal{A}(M)$: $\underline{\text{S. C. I.}}$ de ma Note citée. Elle est réalisée si celle de M. Kuratowski l'est, mais la réciproque n'est pas vraie; en particulier, le contingent sur un arc simple sans sommet jouit de la présente semi-continuité, sans posséder celle de M. Kuratowski.

IV. $\gamma(M) \supset \mathcal{L}(M)$: Ce mode de semi-continuité n'a pas été considéré jusqu'ici; il est entraîné par le mode I mais ne l'entraîne pas; il est d'ailleurs banal dans le cas étendu où $\mathcal{L}(M)$ est vide. Il prend cependant une certaine importance lorsqu'il coexiste avec le mode II.

Étant donné les relations qui existent entre ces divers modes nous proposerons d'appeler : $\overline{\text{S. C. I.}}$ complète et $\overline{\text{S. C. I.}}$ restreinte respectivement les modes I et IV, $\underline{\text{S. C. I.}}$ complète et $\underline{\text{S. C. I.}}$ restreinte respectivement les modes II et III.

Si l'on met à part la coexistence des deux S. C. I. restreintes qui n'implique aucune relation d'égalité entre les ensembles considérés, la coexistence d'une $\underline{\text{S. C. I.}}$ et d'une $\overline{\text{S. C. I.}}$ pourra se réaliser de trois manières différentes et donner lieu aux trois modes de continuité suivants :

S. C. I. complète + $\overline{\text{S. C. I.}}$ complète : $\mathfrak{A}(M) = \gamma(M) = \mathfrak{L}(M)$. C'est la continuité de M. Vasilesco et de M. Kuratowski ; nous l'appellerons continuité totale.

S. C. I. restreinte + $\overline{\text{S. C. I.}}$ complète : $\gamma(M) = \mathfrak{A}(M)$. C'est celle dont l'exemple donné dans ma précédente Note souligne l'importance ; je l'appellerai continuité simple.

S. C. I. complète + $\overline{\text{S. C. I.}}$ restreinte : $\gamma(M) = \mathfrak{L}(M)$. Ce mode de continuité sur lequel je me propose de revenir n'a pas été étudié jusqu'ici à ma connaissance.

On peut prévoir entre les trois ensembles $\mathfrak{A}$, γ, $\mathfrak{L}$ beaucoup d'autres combinaisons qui fourniront autant d'expressions d'autres lois générales régissant les correspondances $[M/\gamma(M)]$. Je signalerai en particulier la propriété introduite sous le nom d'aptitude à la convergence par M. G. Bouligand dans la Note qui précède celle-ci. L'aptitude à la convergence équivaut en effet à la condition suivante : $\mathfrak{L}(M)$ existe et a au moins un point commun avec $\gamma(M)$. C'est donc l'inéquivalence

$$\gamma(M) \times \mathfrak{L}(M) \neq 0$$

qui rendra compte de cette propriété.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la semi-continuité d'inclusion des trajectoires de la Dynamique.* Note (¹) de Mlle **Marie Charpentier**, présentée par M. Élie Cartan.

Le but de cette Note est seulement de montrer que certaines notions peuvent se ramener à la notion de semi-continuité d'inclusion telle qu'elle a été définie par M. Bouligand (²) ; j'adopte ici ses notations ainsi que celles de M. Blanc.

J'ai déjà donné un tel exemple dans ma Thèse (³) en montrant que le faisceau des intégrales de l'équation différentielle

$$y' = f(x, y),$$

f étant une fonction continue sans plus de l'ensemble (x, y), jouit de la $\overline{\text{S. C. I.}}$ comme en jouit le faisceau des intégrales d'un système de plusieurs équations.

(¹) Séance du 6 juin 1933.

(²) G. Bouligand, *Enseignement mathématique*, 1, 2, 3, 1932, p. 14.

(³) *Mathematica*, Cluj, 5, 1931, p. 65, et *Bulletin des Sciences mathématiques*, 56, juillet 1932, p. 212-218.

I. Soit maintenant une trajectoire [*curve of motion* (1)] définie par le système d'équations

$$\frac{dx_i}{dt} = X_i(x_1, \ldots, x_n) \qquad (i = 1, \ldots, n).$$

les X_i sont continus par rapport à l'ensemble $(x_1, \ldots, x_n)$ et, de plus, soumis à des conditions suffisantes pour assurer en tout point P, qui n'est pas un point d'équilibre, l'unicité de la trajectoire issue de P.

Sur une telle trajectoire M, t prend toutes les valeurs réelles et les points limites de M pour t croissant sont appelés ses points limites ω, tandis que les points limites α de M sont ses points limites pour t décroissant.

Nous considérerons aussi les ensembles G obtenus en adjoignant à une trajectoire ses points limites α et ses points limites ω, un ensemble G est fermé, tandis qu'une trajectoire peut être un ensemble ouvert.

Les trajectoires jouissent de la S. C. I. au sens complet. En effet, l'ensemble d'accumulation ou mieux l'accumulatif (2) des trajectoires issues d'une suite de points P_i tendant vers P_0 contient la trajectoire passant par P_0, c'est-à-dire que l'ensemble limite des trajectoires des P_i contient la trajectoire de P_0.

On peut même ajouter que cet ensemble limite est l'ensemble G de P_0, puisque une suite de trajectoires issues de P_i situées sur la trajectoire de P_0 a pour ensemble limite exactement la trajectoire de P_0 augmentée de ses points limites.

Il en résulte que *les ensembles* G *jouissent aussi de la* S. C. I. *au sens complet.*

II. *Plaçons-nous maintenant dans le cas où les ensembles* G *jouissent de la continuité en* P_0, *c'est-à-dire que leur accumulatif en* P_0 *se réduit au* G *de* P_0.

En laissant de côté le cas de P_0 situé soit sur un mouvement périodique, soit sur un mouvement récurrent [auquel cas l'ensemble des points limites ω et l'ensemble des points limites α jouissent évidemment de la $\overline{\text{S. C. I.}}$, et la trajectoire jouit de la stabilité au sens qualitatif employé par M. Birkhoff (3)], nous avons le résultat suivant :

L'ensemble des points limites ω et l'ensemble des points limites α d'un ensemble G *variant continûment en* P_0, *et dont aucun point limite ω n'est confondu avec un point limite α, jouit de la* $\overline{\text{S. C. I.}}$

(1) G. D. Birkhoff, *Dynamical systems*, 1927, p. 189.

(2) G. Bouligand, *Ens. math.*, 30, 1931, p. 243-247.

(3) G. D. Birkhoff, *loc. cit.*, p. 220.

Soit Q_0 un point de $G(P_0)$ qui n'est ni point limite ω ni point limite α, comme les ensembles de ces points, soient Ω et A, sont fermés, Q_0 est, par exemple, à une distance d de l'ensemble $\Omega + A$, et d'autre part Ω est à une distance λ de A, par hypothèse.

Supposons qu'une suite de points ω de $G(P_i)$ tendent vers Q_0, soient σ_1 une molécule contenant Q_0 et K un de ces points ω des $G(P_i)$, soit $\varepsilon/2$ le diamètre de σ, on peut trouver une molécule contenant K de diamètre inférieur à $\varepsilon/2$ se recouvrant, c'est-à-dire qu'une molécule σ contenant Q_0 et de diamètre ε se recouvre toujours, quel que soit ε positif.

Par suite de la continuité des G_0 on peut choisir une molécule contenant Q_0 et restant dans le voisinage δ de $G(Q_0)$ quel que soit t.

Choisissons une molécule de diamètre η correspondant à un nombre δ : $\delta < (\max\lambda, d)/3$.

Soient L et M le premier et le dernier point d'intersection de G de Q_0 avec la sphère de centre Q_0 de rayon d.

Si l'on choisit δ assez petit, le voisinage δ de la partie de G extérieure au voisinage δ de l'arc LM n'est pas connexe, donc la molécule σ ne peut passer de la partie de trajectoire après M, à la partie avant L, elle ne peut donc se recouvrir quand le temps croît (ou décroît) contrairement à l'hypothèse ci-dessus.

Que ce n'est plus le cas lorsque les ensembles A et Ω ne sont pas disjoints on le voit facilement dans l'exemple suivant : considérons dans le plan une suite de mouvements périodiques tendant vers une trajectoire fermée qui contient un point d'équilibre, il y a bien continuité au sens géométrique, mais l'ensemble Ω qui pour un G_n est la trajectoire tout entière se réduit au point d'équilibre pour $G(P_0)$.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Formules de récurrence pour les intégrales des fonctions adjointes des polynomes de Legendre.* Note de M. A. **Liénard**, présentée par M. E. Jouguet.

M. G. Prévost a publié récemment des tables numériques des fonctions sphériques et de leurs intégrales, calculées directement jusqu'au huitième ordre, d'après leurs expressions analytiques. Le procédé devient rapidement compliqué pour les ordres plus élevés. Pour faciliter le calcul de tables plus étendues, il faudrait posséder, pour les *intégrales* des fonctions adjointes $P_{n,j}$ des polynomes de Legendre, des formules de récurrence analogues à celles

que l'on connaît pour les fonctions sphériques elles-mêmes et pour les intégrales des polynomes de Legendre.

M. Prévost m'ayant signalé l'intérêt de la question, j'ai été assez heureux pour obtenir deux formules de récurrence qui me semblent nouvelles.

Je conserverai les notations de Neumann et Tallqvist employées par M. Prévost. $P_n(\mu)$ étant le polynome de Legendre de degré n, $P_{n,j}$ est défini par les relations

$$(1) \qquad P_{n,j} = \nu^j \frac{d^j P_n}{d\mu^j}, \qquad \nu = \sqrt{1-\mu^2}.$$

Si l'on pose $\mu = \cos\theta$, ν représente $\sin\theta$.

$P_{n,j}$ est une fonction paire ou impaire suivant que n et j sont ou ne sont pas de même parité.

Les formules de récurrence obtenues sont

$$(2) \quad (n+2)(n+1-j)\int P_{n+1,j}\,d\mu = (n-1)(n+j)\int P_{n-1,j}\,d\mu - (2n+1)\nu^2 P_{n,j},$$

$$(3) \quad (j-1)\int P_{n,j+1}\,d\mu = (j+1)(n+j)(n+1-j)\int P_{n,j-1}\,d\mu + 2j\nu P_{n,j}.$$

Ces formules supposent les constantes arbitraires d'intégration déterminées par les conditions suivantes :

1° n et j de parité différente : $P_{n,j}$ est une fonction impaire de μ tandis que toutes les fonctions sous les signes $\int$ sont des fonctions paires. Les constantes seront telles que chaque intégrale s'annule pour $\mu = 0$ et soit une fonction impaire de μ.

2° n et j de même parité : les intégrales sont toutes des fonctions paires prenant même valeur pour $\mu = \pm 1$. Les constantes sont telles que la valeur de chaque intégrale soit nulle pour $\mu = \pm 1$.

Avec ces conventions, il est évident que les relations (2) et (3) sont satisfaites soit pour $\mu = 0$, soit pour $\mu = \pm 1$. Pour qu'elles soient satisfaites pour toutes valeurs de μ, il suffit de vérifier les formules (2') et (3') déduites des précédentes par dérivation :

$$(2') \quad (n+2)(n+1-j)P_{n+1,j} = (n-1)(n+j)P_{n-1,j} - (2n+1)\frac{d}{d\mu}(\nu^2 P_{n,j}),$$

$$(3') \quad (j-1)P_{n,j+1} = (j+1)(n+j)(n+1-j)P_{n,j-1} + 2j\frac{d}{d\mu}(\nu P_{n,j}).$$

La vérification se fait facilement en effectuant la dérivation indiquée et

utilisant la relation (1) ainsi que les identités connues

$$\frac{d}{d\mu}\left(\nu^2\frac{dP_n}{d\mu}\right)+n(n+1)P_n=0,$$

$$(2n+1)\mu P_n=nP_{n-1}+(n+1)P_{n+1} \qquad (n\geqq 1)$$

et

$$(2n+1)P_n=-\frac{dP_{n-1}}{d\mu}+\frac{dP_{n+1}}{d\mu} \qquad (n\geqq 1),$$

identités que l'on dérivera $(j-1)$ ou j fois.

Bien que la démonstration donnée suppose $j\geqq 1$ (en raison des dérivations d'ordre $j-1$), le résultat se trouve exact, même pour $j=0$. On peut même donner un sens aux formules pour des valeurs négatives de j, tout au moins tant que $n+j\geqq 0$.

J'ai été guidé dans la recherche des formules (2) et (3) par les considérations suivantes. On sait que les intégrales des polynomes de Legendre sont données par la formule très simple

$$(2n+1)\int P_n\,d\mu=P_{n+1}-P_{n-1}.$$

Il n'est pas possible d'espérer trouver pour les intégrales des fonctions $P_{n,j}$ une expression analogue, linéaire par rapport à ces fonctions. Car les $P_{n,j}$ sont des polynomes en μ et ν tandis que, pour n et j impairs tous les deux, les intégrales des $P_{n,j}$ contiennent un terme en $\arccos\mu$, c'est-à-dire de la forme $k\theta$. On a donc, Q_1, Q_3, ... désignant des polynomes convenables,

$$\int P_{1,1}\,d\mu=k_1\theta+Q_1(\mu,\nu), \qquad \int P_{3,1}\,d\mu=k_3\theta+Q_3, \qquad \int P_{5,1}\,d\mu=k_5\theta+Q_5.$$

Pour faire disparaître des seconds membres les termes en θ, il suffit de former les combinaisons

$$(4) \qquad \int\left(P_{3,1}-\frac{k_3}{k_1}P_{1,1}\right)d\mu, \qquad \int\left(P_{5,1}-\frac{k_5}{k_3}P_{3,1}\right)d\mu, \qquad \ldots.$$

En effectuant les calculs, on trouve que les intégrales (4) sont, à un facteur numérique près, égales à $\nu^3\,dP_2/d\mu$, $\nu^3\,dP_4/d\mu$, ..., soit à $\nu^2P_{2,1}$, $\nu^2P_{4,1}$, ... La formule (2) ne fait que généraliser ce résultat pour n et j quelconques.

Des considérations analogues ont conduit à la formule (3).

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les propriétés extrémales de certains polynomes trigonométriques.* Note de M. **Raphaël Salem**, présentée par M. Émile Borel.

1. Soit, x étant réel,

$$f(x, \alpha_1, \ldots, \alpha_n) = \sum_{p=1}^{n} r_p e^{pix+i\alpha_p}$$

un polynome en e^{ix}, où les r_p sont positifs et les α_p réels. Quand x varie, le module $|f|$ a un maximum absolu, fonction positive et continue des α_p, soit $\mathfrak{M}(\alpha_1, \ldots, \alpha_n)$. Quand les α_p varient, cette fonction a un minimum absolu M, qui est toujours au moins égal à $\sqrt{r_1^2 + \ldots + r_n^2}$, comme on le voit en intégrant $|f|^2\,dx$ entre 0 et 2π.

Nous allons indiquer une borne supérieure pour M. $|f|^2$ est un polynome trigonométrique des variables x et α_p. Minimons l'intégrale $\int_0^{2\pi} |f|^{2k}\,dx$ (k étant supérieur à 2), en écrivant que les dérivées secondes par rapport aux α_p sont positives ou nulles. En ajoutant les n inégalités obtenues, nous avons facilement

$$\int_0^{2\pi} |f|^{2k}\,dx \leqq (2k-1)\,\Sigma r_p^2 \int_0^{2\pi} |f|^{2k-2}\,dx,$$

et en appliquant à la seconde intégrale l'inégalité de Schwarz-Hölder

(1) $$\left[\int_0^{2\pi} |f|^{2k}\,dx\right]^{\frac{1}{k}} \leqq (2\pi)^{\frac{1}{k}}(2k-1)\,\Sigma r_p^2,$$

$|f|$ atteint son maximum absolu $\mathfrak{M}$ en un point au moins, x_0, et la valeur $\mathfrak{M}\lambda$ $(0<\lambda<1)$ en deux points au moins a, b, le premier à gauche, le second à droite de x_0, entre lesquels $|f|$ dépasse $\mathfrak{M}\lambda$. On a

$$2(\mathfrak{M} - \mathfrak{M}\lambda) < \int_a^b |f'|\,dx < \sqrt{b-a}\sqrt{\int_a^b |f'|^2\,dx}.$$

On en déduit une limite inférieure pour $b-a$ qui permet d'écrire

(2) $$\int_0^{2\pi} |f|^{2k}\,dx > \mathfrak{M}^{2k}\,\frac{2}{\pi}\,\frac{\Sigma r_p^2}{\Sigma p^2 r_p^2}\,\lambda^{2k}(1-\lambda)^2.$$

En choisissant pour λ la valeur $k/k+1$, puis pour k la valeur $\log(\Sigma p^2 r_p^2/\Sigma r_p^2)$

[supposée supérieure à 2 (¹)], la comparaison des inégalités (1) et (2) donne aisément

$$M < C\sqrt{\log\left(\frac{\Sigma p^2 r_p^2}{\Sigma r_p^2}\right)}\sqrt{r_1^2+\ldots+r_n^2},$$

C étant une constante absolue inférieure à 11. On en déduit l'inégalité plus simple, mais moins précise,

$$M < C'\sqrt{\log n}\sqrt{r_1^2+\ldots+r_n^2} \qquad (C' < 16).$$

2. Je ne sais pas s'il existe ou non une constante absolue D, indépendante des r_p et de n, telle que M soit toujours inférieur à $D\sqrt{r_1^2+\ldots+r_n^2}$ (²). Mais voici un autre résultat du même ordre. Soit

$$\varphi(x) = r_1\cos(x-\alpha_1)+\ldots+r_n\cos(nx-\alpha_n)$$

un polynome d'ordre n; si le maximum absolu $\mathfrak{M}$ de $|\varphi|$ est atteint en p points (distincts ou confondus), on a, A étant une constante absolue,

$$\mathfrak{M}^2 < A\frac{n}{p}(r_1^2+\ldots+r_n^2).$$

Considérons deux points consécutifs d'intersection de la courbe $y=|\varphi(x)|$ avec la droite $y=\mathfrak{M}\lambda$ $(0<\lambda<1)$: a, b, tels que, dans (a, b), $|\varphi|$ soit supérieur à $\mathfrak{M}\lambda$, et supposons que, dans (a, b), $\mathfrak{M}$ soit atteint en q points, distincts ou non. On voit qu'on peut trouver dans (a, b) un point ξ_1 où la dérivée $\varphi^{(2q-1)}$ s'annule, un point ξ_2 où $\varphi^{(2q-2)}$ s'annule, etc., un point ξ_{2q-1} où φ' s'annule, et un point x_0 où $|\varphi|$ atteint $\mathfrak{M}$, tels en outre que

$$\xi_1 \leqq \xi_2 \leqq \ldots \leqq \xi_{2q-1} \leqq x_0.$$

On a

$$\varphi^{(2q-1)}(x) - \varphi^{(2q-1)}(\xi_1) = (x-\xi_1)\varphi^{(2q)}(\zeta) \qquad (\xi_1 < \zeta < x).$$

Mais $|\varphi^{(2q)}|$ ne dépasse jamais $n^{2q}\mathfrak{M}$ (³). Donc, pour $x > \xi_1$,

$$|\varphi^{(2q-1)}(x)| < (x-\xi_1)n^{2q}\mathfrak{M}.$$

(¹) Si le rapport $\Sigma p^2 r_p^2/\Sigma r_p^2$ est borné, on démontre facilement que M est inférieur à $B\sqrt{\Sigma r_p^2}$, B étant une constante absolue.

(²) Si tous les r_p sont égaux à 1, cette constante D existe, indépendante de n (cf. Hardy et Littlewood, *Acta mathematica*, 37, 1914, p. 193 et suiv.). Mais ce n'est là qu'un cas très particulier.

(³) Cf. la Vallée Poussin, *Leçons sur l'approximation des fonctions d'une variable réelle*, p. 39 (Paris, Gauthier-Villars, 1919).

Par des intégrations successives on limite supérieurement $|\varphi^{(2q-2)}(x)|$ à droite de ξ_2, etc., et $|\varphi'(x)|$ à droite de ξ_{2q-1}. On trouve finalement

$$\mathfrak{M} - \mathfrak{M}\lambda < \frac{(b-\xi_1)^{2q}}{(2q)!} n^{2q} \mathfrak{M}.$$

On en déduit facilement que $b - a$ dépasse $q/n\sqrt{1-\lambda}$, et par suite que la mesure de tout l'ensemble où $|\varphi|$ dépasse $\mathfrak{M}\lambda$ est supérieure à $p/n\sqrt{1-\lambda}$. Il suffit ensuite d'intégrer $\varphi^2\,dx$ entre 0 et 2π et de prendre $\lambda = 4/5$ pour trouver le résultat annoncé ($A < 12$).

On démontre de la même manière que, si $|\varphi|$ a p maxima (pas nécessairement absolus), distincts ou confondus, supérieurs ou égaux à $\mathfrak{M}\mu$ ($0 < \mu < 1$), l'ensemble des points où $|\varphi|$ dépasse $M\lambda$ ($0 < \lambda < \mu$) a une mesure supérieure à $p/n\sqrt{\mu - \lambda}$ et l'on en déduit une limite supérieure pour $\mathfrak{M}^2$.

HYDRODYNAMIQUE EXPÉRIMENTALE. — *Comparaison de tubes dynamiques de Pitot.* Note de M. **Leroux**, présentée par M. Émile Jouguet.

Le tube dynamique de Pitot, ouvert face au courant d'eau dans lequel il est plongé, constitue un appareil remarquablement sûr et fidèle, qui, même avec des dimensions et des formes différentes, donnera toujours très exactement, c'est-à-dire à quelques dix-millièmes près, la pression totale (pression statique augmentée de la hauteur due à la vitesse ou pression dynamique), pourvu que l'on prenne dans son établissement quelques précautions particulièrement simples et faciles à observer.

Nos expériences ont porté sur six tubes différents qui répondaient aux caractéristiques suivantes :

Le tube A est en cuivre; il mesure 9^{mm} de diamètre extérieur, et son extrémité est constituée par une ogive rapportée en laiton, tournée et rectifiée et percée d'un trou de 2^{mm}.

Le tube B est une réplique approchée du tube A. Il mesure 8^{mm} de diamètre extérieur et comporte un orifice de $2^{mm},5$ de diamètre percé dans une ogive rapportée.

Le tube C est de construction analogue aux précédents, mais sans aucune relation de forme ou de dimensions avec eux (diamètre extérieur, $7^{mm},5$; diamètre de l'orifice, $2^{mm},5$).

Le tube D est constitué simplement par un élément de tube de cuivre de $8/6^{mm}$, dont l'extrémité a été tournée en cône jusqu'à obtenir un bord vif et façonnée ensuite à la lime en forme d'ogive sans précautions spéciales ni observation de cotes particulières.

Enfin, les tubes E et F sont deux tubes coniques en acier de $12/2^{mm}$. Le bord de

l'orifice du tube E comporte un plat de $0^{mm},5$ de largeur, tandis que celui du tube F est aminci, sans toutefois présenter une arête très vive. La longueur de la partie conique est de 65^{mm} pour le tube E et de 63^{mm} pour le tube F.

Ces divers tubes ont été comparés en les disposant successivement exactement à la même place, dans l'axe d'une tuyère noyée de 40^{mm} de diamètre et immédiatement à l'aval de la section de sortie de celle-ci. Cette tuyère était elle-même montée entre une cuve amont de 1^{m} de diamètre intérieur, munie de dispositifs régularisateurs du courant et une cuve aval de $1^{m},17$ de diamètre.

Pratiquement, la vitesse d'approche dans la cuve était absolument négligeable, et la différence entre les pressions statiques amont et aval pouvait être considérée comme égale (aux pertes de la tuyère près) à la valeur moyenne de la hauteur due à la vitesse de sortie de la tuyère, ou, sensiblement, à la pression dynamique correspondant à la vitesse moyenne de sortie. Aussi cette différence entre les pressions statiques amont et aval a-t-elle été prise comme terme de comparaison des indications des tubes de Pitot, étant bien entendu que la pression dynamique indiquée par un tel tube ne lui était pas théoriquement nécessairement égale, puisque la vitesse dans l'axe de la tuyère n'était pas nécessairement égale à la vitesse moyenne : en pratique les écarts étaient toutefois assez faibles (quelques millièmes au plus).

On a procédé à deux séries d'expériences, l'une pour deux vitesses de 2,70 m/sec et 10,30 m/sec environ avec les tubes A, B, C et D, l'autre pour un plus grand nombre de vitesses échelonnées sensiblement entre les mêmes limites avec les tubes A, E et F.

Les résultats de ces expériences mettent en évidence une concordance très remarquable des indications des tubes A, C et D surtout entre eux et avec la différence des pressions amont et aval : les écarts ne dépassent pas quelques dix-millièmes. Avec le tube B, l'écart atteint une fois trois millièmes. Mais de telles différences paraissent de l'ordre des erreurs d'expérience (c'est peut-être à cette cause qu'il faut attribuer certains écarts négatifs), et sont en tout cas négligeables dans la plupart des cas de la pratique courante. Quant aux tubes E et F, ils accusent, le second surtout, des écarts un peu plus grands, qui ne dépassent pas toutefois quelques millièmes.

Les écarts relatifs moyens d'avec la différence des pressions amont et aval calculés pour les divers tubes, pour des vitesses de l'ordre de 2,70 et 10,30 m/sec sont les suivants :

Tube A.........	—0,00023	Tube D.........	—0,00057
Tube B.........	0,00175	Tube E.........	0,00261
Tube C.........	0,00032	Tube F........,	0,00,99

En résumé :

1° Si l'on s'en tient à l'approximation du centième, les six tubes que nous avons expérimentés sont équivalents et donnent bien la pression dynamique. Nos résultats sont entièrement d'accord sur ce point avec ceux des expériences de M. Camichel et de ses collaborateurs, qui ont d'ailleurs étendu leurs observations à des tubes d'un diamètre plus faible que ceux que nous avons étudiés ;

2° Mais, en poussant l'approximation plus loin, nous avons trouvé une supériorité très nette des tubes terminés en ogives par rapport aux tubes coniques.

On peut donc conclure qu'il est possible d'obtenir la pression dynamique avec une approximation de quelques dix-millièmes au moyen de tubes de Pitot dont l'extrémité est terminée en forme d'ogive, et le bord aminci.

Ces conclusions valent tout au moins pour des tubes ayant des dimensions du même ordre de grandeur que ceux que nous avons étudiés : diamètre intérieur de l'ordre de 1 à 10^{mm}, biseau dont l'angle ne dépasse pas 10 à 30°. Il est infiniment probable d'ailleurs que la concordance subsisterait pour des diamètres plus petits ou plus grands que ceux-là.

ASTRONOMIE. — *Appareils de mesure de l'équation personnelle absolue dans les observations à l'astrolabe à prisme.* Note de Mme **E. Chandon**, MM. **R. de Volontat** et **A. Gougenheim**, présentée par M. Ernest Esclangon.

L'équation personnelle dans les observations à l'astrolabe constitue une partie systématique des erreurs possibles d'observation ; elle affecte seulement la correction de pendule, qui se déduit à peu près uniquement du passage des étoiles horaires, et l'on peut la considérer comme équivalente au retard moyen apporté dans l'observation de ces étoiles.

Le principe commun aux appareils destinés à la mesurer est le suivant :

Un dispositif optique, comportant des pièces mobiles, permet à un observateur de voir le même phénomène que lorsqu'il regarde dans un astrolabe le passage d'une étoile réelle.

L'observateur manœuvre l'appareil jusqu'à ce que les deux images lui paraissent aussi exactement que possible sur la même horizontale. Il règle, pour cette position du système mobile, un contact électrique intercalé dans le circuit d'une des plumes d'un chronographe; une autre plume étant réservée au top de l'observateur.

Cette position, appelée le *zéro* de l'appareil, doit être obtenue avec une précision atteignant le centième de seconde de temps.

Le *zéro* doit être vérifié fréquemment; au début et à la fin d'une série de mesures, si l'expérience montre qu'il est stable; plus souvent, si c'est nécessaire.

Quand le réglage du zéro est effectué, on amène l'étoile fictive hors du champ qu'on lui fait ensuite traverser à la vitesse apparente d'une étoile réelle; à l'instant vrai de la coïncidence, le contact agit et la plume est déviée; l'observateur, de son côté, note le phénomène; l'intervalle de temps séparant les deux tops est une valeur isolée de l'équation personnelle.

Nous avons expérimenté des appareils de modèles différents. Les essais ont eu lieu au Service géographique de l'Armée, sous le contrôle du colonel Viviez, chef de la Section de Géodésie. Trois de ces appareils ont en effet été construits sur l'initiative du général Bellot, directeur de ce Service.

Les appareils étudiés peuvent se ranger en deux catégories.

A. Pour les uns, un collimateur envoie sur un astrolabe un faisceau de rayons parallèles, qu'un dispositif optique (*déviateur*) permet de déplacer de façon continue, et l'observateur éprouve ainsi l'impression du passage d'une étoile réelle.

Dans ce type d'appareils, le déviateur permet, si on le fait tourner autour de l'axe optique du collimateur, d'assurer ce déplacement dans un plan quelconque passant par l'axe optique. On peut ainsi réaliser des étoiles fictives ayant un mouvement apparent analogue à celui de n'importe quelles étoiles réelles, circumméridiennes aussi bien qu'horaires.

Dans l'appareil Hurault (S. O. M.), le *déviateur* est constitué par une lame prismatique, perpendiculaire à l'axe optique du collimateur, et pouvant recevoir une translation parallèle à cet axe, entre le foyer et la lentille objectif.

Les mesures faites avec cet appareil, tel qu'il se présente actuellement, n'ont pas été retenues, à cause de l'instabilité du *zéro*.

Dans l'appareil Jobin-Yvon, le *déviateur* est constitué par un diasporamètre placé au delà de l'objectif du collimateur. Il est porté par un bras encastré dans un pilier indépendant de celui de l'astrolabe. Un moteur

électrique fait tourner dans leur plan, en sens inverse l'un de l'autre, et avec la même vitesse angulaire, les deux prismes du diasporamètre.

B. Avec l'autre catégorie d'appareils de mesure des équations personnelles, l'astrolabe n'intervient pas.

Les deux images stellaires sont matérialisées par deux points lumineux pouvant se déplacer avec des vitesses égales et de signes contraires, sur des verticales très voisines.

L'observation se fait à l'œil nu, ou à travers une lunette de faible grossissement; ces appareils ont reçu le nom d'*appareils visuels*.

L'appareil Hurault, construit par Chasselon, comporte un bâti vertical, haut de 2^m; un dispositif ingénieux évite l'emploi du chronographe. L'observation se fait à une dizaine de mètres.

L'appareil Claude et Driencourt (S.O.M.) a une trentaine de centimètres de hauteur; il est par suite d'un maniement et d'un transport extrêmement faciles. L'observation se fait à $1^m,30$.

Résultats. — Le tableau suivant contient les valeurs moyennes de nos équations personnelles, obtenues à l'aide des divers appareils [1] :

Observateur	E. C.		R. V.		A. G.	
Appareils.	Équation personn.	Nombre de mesures.	Équation personn.	Nombre de mesures.	Équation personn.	Nombre de mesures.
Jobin-Yvon	$+0^s,04$	60	$+0^s,19$	40	$+0^s,12$	40
Hurault (Chasselon)	+0,02	240	+0,13	280	+0,09	240
Claude et Driencourt (S. O. M.)	+0,01	160	+0,18	80	+0,10	140

Pour chacun des observateurs les mesures ont été effectuées par séries de 20, à des jours différents. On a constaté que l'équation personnelle varie peu d'un jour à l'autre. A l'intérieur d'une série l'écart moyen d'un pointé isolé a été trouvé égal à $0^s,06$ avec l'appareil Jobin-Yvon, à $0^s,03$ avec l'appareil Hurault (Chasselon), et à $0^s,07$ avec l'appareil Claude et Driencourt.

Ces résultats très satisfaisants montrent que les trois appareils retenus sont propres à la détermination de l'équation personnelle absolue dans les observations à l'astrolabe et à divers instruments de hauteurs égales. Ils prouvent en outre que, dans l'observation des étoiles horaires, les appareils *visuels* suffisent.

---

(1) Les équations personnelles figurant dans le tableau ont été ramenées à la même *poire à top* (celle de l'Observatoire de Paris), dont le retard propre, mesuré par ailleurs, est d'environ $0^s,06$.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur la contraction de l'univers.* Note de M. **Émile Sevin**, présentée par M. Ernest Esclangon.

En vue du développement d'un système cosmogonique cohérent, il convient de porter son attention sur les considérations suivantes :

1° Sir J. Jeans a été conduit à conclure que le rayonnement des étoiles avait commencé il y a quelque 5×10^{12} années; et, à côté de ce nombre, qui définit la durée du phénomène, il est nécessaire d'en donner un autre qui en fixe l'allure. Sir A. Eddington estime à 2 ergs en moyenne l'énergie libérée par la matière, par gramme et par seconde; il en résulte que, en cent millions d'années par exemple, la perte relative de masse est exprimée par la fraction (1) :

$$\frac{2 \times 86400 \times 365 \times 10^8 \times 2}{9 \times 10^{20} \times 3} = \frac{4,67}{10^6}.$$

Mais un autre phénomène fait apparaître une allure beaucoup plus rapide. D'après M. Hubble, la vitesse apparente v, touchant le déplacement vers le rouge des raies spectrales des nébuleuses, est donnée par la formule : vitesse en kilomètres = distance en parsecs/1790, et il s'ensuit que, pour un parcours de cent millions d'années-lumière, le rapport v/c vaut :

$$\frac{10^8}{3,23 \times 1790 \times 3 \times 10^5} = \frac{5,76}{10^2}.$$

Ainsi, ce résultat est environ dix mille fois plus grand que le premier, et cette disproportion montre qu'il est difficile de penser que la relation, qui existe vraisemblablement entre les deux phénomènes, puisse se présenter de façon très directe.

2° Sir J. Jeans admet que, au cours du long rayonnement des étoiles, la masse de la matière a été réduite d'environ moitié : par suite, on devrait déceler, sous forme de rayonnements électromagnétiques, une densité d'énergie correspondant à l'ordre de grandeur de la densité actuelle de la matière, soit environ 2×10^{-10} erg par centimètre cube, et cette estimation est corroborée par le calcul que l'on peut faire en partant de celle de Sir A. Eddington sur l'activité de la matière. Or, c'est un fait que l'énergie en cause a presque complètement disparu, alors qu'elle devrait se

(1) Nous tenons compte ici de l'énergie cinétique en rapport avec le spin et qui, d'après les résultats que nous avons obtenus, est égale à la moitié de l'énergie potentielle des particules.

trouver augmentée en raison de l'énergie libérée pendant la période préstellaire.

Dans le système cosmogonique que nous avons exposé, l'éther est caractérisé par une densité de masse μ et par une densité d'énergie potentielle $2A$, reliées l'une à l'autre par l'expression $\mu c^2 = 2A$. Si l'on désigne par R le rayon de l'univers, le volume hypersphérique de celui-ci est $2\pi^2 R^3$, d'où, pour l'éther, une masse totale $M = 2\pi^2 R^3 \mu$ et une énergie potentielle totale $2\pi^2 R^3 2A = 2\pi^2 R^3 \mu c^2 = Mc^2$. Par ailleurs, la matière, de masse totale $\mathfrak{M}$, exerce sur l'éther une pression $k\mathfrak{M}$ (k et $2A$ étant rattachés au coefficient de gravitation f par la formule $f = k^2/8\pi A$), l'équilibre est établi lorsque l'équation suivante est satisfaite,

$$12\pi^2 R^2 A\, dR - k\mathfrak{M}\, dR = 0,$$

et c'est ainsi que le rayon est déterminé : $R^2 = k\mathfrak{M}/12\pi^2 A$.

Dès lors, il apparaît que l'anéantissement de la matière provoque la contraction de l'univers : le rayon diminue, les distances diminuent, l'éther se condense et μ augmente. Il est ici essentiel de remarquer que $2A$, qui est analogue à une tension superficielle, demeure invariable et il en résulte que, au cours de l'évolution, l'énergie potentielle totale de l'éther diminue progressivement, en même temps que la vitesse de la lumière. Mais c'est cette vitesse qui fixe la grandeur de l'énergie potentielle individuelle $m_0 c^2$ des particules matérielles qui subsistent; cette énergie diminue donc également de façon régulière, et nous avons montré que l'origine du rayonnement cosmique primaire devait être recherchée dans l'énergie que les protons libres perdent dans ces conditions et qu'ils rayonnent grâce à leur spin [1].

C'est dans un univers qui se contracte que les raies spectrales des nébuleuses peuvent apparaître décalées vers le rouge par un processus analogue à celui de l'effet Doppler-Fizeau. Cela tient à ce que les distances l diminuent moins rapidement que la vitesse de la lumière et que la durée t de la propagation est accrue :

$$\frac{dt}{t} = \frac{dl}{l} - \frac{dc}{c} = \frac{dR}{R} - \frac{3}{2}\frac{dR}{R} = -\frac{1}{2}\frac{dR}{R},$$

et, R diminuant, t augmente. Mais ce n'est pas là la véritable explication de l'important décalage observé; toutes les variations dont nous venons de

---

[1] *Comptes rendus*, **195**, 1932, p. 698; **196**, 1933, p. 1005.

parler sont en rapport direct avec la fraction $4,67/10^6$ et sont par conséquent très faibles.

Il nous faut retenir que l'univers se contracte, qu'il tend très lentement vers un état final et que son évolution est caractérisée par une diminution progressive de l'énergie potentielle disponible.

PHYSIQUE. — *Anneaux de Liesegang obtenus par électrolyse.* Note de M. E. Banderet.

En faisant passer un courant dans une couche de gélatine additionnée de bichromate de potassium, on obtient en utilisant des électrodes en argent des bandes partant de l'anode absolument semblables aux anneaux de Liesegang. Nous avons utilisé des solutions contenant pour 100^g d'eau 8 à 10^g de gélatine et 6^{cm^3} d'une solution normale de bichromate. Avec de la gélatine commerciale, les anneaux principaux de bichromate d'argent se forment sur un fond d'anneaux secondaires. En lavant la gélatine pendant plusieurs jours dans de l'eau distillée, les anneaux secondaires disparaissent presque complètement, et ne se trouvent plus que sur certaines plages du champ, distribuées au hasard, semble-t-il. Les bandes principales sont très fines, plus fines que dans les anneaux que nous avons obtenus par la méthode de la goutte de nitrate d'argent.

Quelques mesures de distances effectuées sur des préparations obtenues avec des tensions entre 2 et 40 volts à température légèrement variable semblent vérifier la loi de Mlle S. Veil (*Journal de Physique*, 3, 1932, p. 302). D'autre part, la distance des bandes varie en sens inverse de la tension appliquée. L'éloignement des électrodes ne semble avoir d'influence qu'à partir d'un minimum encore mal défini.

Un autre phénomène mérite d'être signalé. Lorsque le dépôt de bichromate d'argent a atteint environ la moitié de la distance entre les deux électrodes et que la décoloration de la gélatine partant de la cathode rejoint ce dépôt, la limite entre les parties décolorée et rouge est repoussée vers l'anode en ne laissant que quelques restes isolés de bandes. Nous continuons les mesures dans des conditions aussi bien déterminées que possible, surtout en opérant à température bien constante.

Avec de l'agar comme support, les bandes ne se forment pas ou se forment très indistinctement. Dans l'agar additionné de KI nous avons obtenu des dépôts périodiques, beaucoup moins beaux, il est vrai, d'iodure de Pb, en employant des électrodes en plomb.

ÉLECTROMÉTRIE. — *Sur un voltmètre-amplificateur.* Note de M. **Jean Roulleau**, présentée par M. Jean Perrin.

L'amplification des courants alternatifs, plus stable et plus facile à obtenir que l'amplification des courants continus, se prête aisément à la réalisation d'un voltmètre-amplificateur; il suffit d'utiliser un oscillateur dont l'amplitude d'oscillation soit fonction de la différence ou potentiel continue appliquée aux bornes d'entrée.

Le dispositif employé comporte une lampe bigrille. La plaque et la grille extérieure sont couplées par l'intermédiaire d'un transformateur à fer, de manière à créer un courant de fréquence audible. La grille extérieure joue un rôle modulateur; son potentiel, par rapport au filament, détermine la résistance interne de la lampe et, par suite, l'amplitude des oscillations plaque-grille intérieure. La polarisation est telle que le courant débité par la grille soit inférieur à 10^{-6} ampère. Les oscillations sont alors amplifiées par un dispositif quelconque dont l'amplification ne doit pas dépendre de la fréquence (car aux variations d'amplitude du courant, sont liées des variations de fréquence). A la sortie de la dernière lampe, le courant oscillant passe dans un transformateur, dont le circuit secondaire comporte un dispositif de redressement et un milliampéremètre. On peut également redresser directement le courant oscillant, en faisant fonctionner la dernière lampe dans les conditions où la caractéristique de plaque est courbe. Ce dernier dispositif est plus simple, et possède un meilleur rendement que le précédent.

La pente de l'amplificateur peut atteindre au maximum 2500 milliampères par volt, lorsqu'on utilise deux étages d'amplification à la suite de la lampe bigrille. Il n'y a d'ailleurs aucun inconvénient à augmenter le nombre de ces étages, car la stabilité est assez grande. Les variations accidentelles du courant final ne dépassent pas 1/50e de milliampère autour d'une valeur moyenne qui reste fixe dans le temps (lorsque la période d'allumage des lampes, de l'ordre de 1 heure, est effectuée).

Il est ainsi possible de déceler une variation de 2.10^{-5} volt à la grille d'entrée, qui produit une variation de 4.10^{-2} milliampère dans le circuit du milliampèremètre.

Afin de mesurer l'inertie de l'amplificateur, le milliampèremètre était remplacé par un oscillographe. Une variation rapide (dont la durée n'excède pas 1/100e de seconde) du potentiel de la grille d'entrée produit

une variation relativement lente du courant oscillant. Ce dernier met environ 1/4 de seconde pour atteindre son intensité d'équilibre, quelle que soit l'amplitude des variations du potentiel de grille. Cet amplificateur est par suite inutilisable pour l'amplification des courants alternatifs, même de très basse fréquence, à cause, d'une part, de son inertie considérable, et, d'autre part, de la production inévitable de battements entre le courant à amplifier et les oscillations de la lampe bigrille.

En résumé, cet appareil convient comme millivoltmètre pour courant continu, en n'exigeant qu'un appareil de mesure relativement peu sensible. Son principal avantage réside dans sa stabilité. Il importe aussi de remarquer que, lorsqu'on utilise le montage comportant un redresseur à la suite du transformateur de sortie, les sources de courant nécessaires au chauffage des filaments et aux tensions des plaques peuvent subir des variations assez grandes sans qu'il en résulte de variation notable de l'amplification, tout au moins pour les derniers étages.

SPECTROSCOPIE. — *Structure de la raie Raman principale du benzène.* Note de MM. **Léon** et **Eugène Bloch**, présentée par M. Villard.

Nous avons pris un grand nombre de clichés de la raie Raman 992 cm^{-1} du benzène au moyen d'un spectrographe à prismes donnant une dispersion de 7,8 A par millimètre dans la région λ 4500 A.

Tous ces clichés présentent pour la raie Raman en question une structure fine très serrée comportant 4 (et peut-être 5) satellites dont les écarts en nombre d'ondes par centimètre ΔN par rapport à la raie principale sont donnés dans le tableau suivant. Le tableau contient aussi la liste des écarts tels qu'ils ont été observés par Howlett [1] et une estimation qualitative des intensités d'après nos clichés :

Int.	ΔN (Bloch).	ΔN (Howlett).
0	−13,8	−13,1
1	− 6,8	− 6,3
20	0	0
(?)	(+ 3,1)	(...)
2	+ 8,4	+ 8,3
0	+13,7	+11,9

L'accord général entre nos nombres et ceux de Howlett est satisfaisant.

[1] Howlett, *Canadian J. of Research*, 5, 1932, p. 572.

Il a été confirmé par des enregistrements microphotométriques. Il semble surprenant que M. Grassmann [1], qui vient de publier les résultats d'une étude sur la raie 992 du benzène faite avec une dispersion légèrement inférieure à la nôtre, ne signale pas la structure fine que nous observons (à l'exception du satellite + 8,4, également obtenu par Gerlach).

RADIOACTIVITÉ. — *Séparation des éléments* 88 (Ra), 89 (Ac) *et* 90 (Th), *à l'aide de solvants organiques*. Note de M. **M. Haïssinsky**, présentée par M. G. Urbain.

Guidé par les données connues sur les solubilités des sels de baryum, de lanthane et de thorium, dans les solvants organiques, j'ai pensé qu'on pourrait facilement effectuer, à l'aide de ces solvants, la séparation du radium (homologue du baryum), de l'actinium (homologue du lanthane) et du thorium, ainsi que celle de l'actinium du thorium. Les essais entrepris dans ce sens ont montré que le nitrate de thorium X, isotope du radium, est insoluble dans l'alcool éthylique absolu, tandis que le nitrate de mésothorium 2, isotope de l'actinium, est facilement soluble dans ce solvant (tout ou moins en présence de lanthane); on sait qu'il en est de même pour le nitrate de thorium. En ajoutant de la pyridine à la solution alcoolique de ces deux derniers sels, le thorium précipite quantitativement et le mésothorium 2 reste avec le lanthane en solution.

Ces résultats m'ont permis d'établir une méthode de séparation que j'ai appliquée aux produits de désintégration du thorium et au mélange d'actinium X et radioactinium. La première séparation seule sera ici décrite.

3 ou 4^{mg} de $(NO^3)^2Ba$ contenant du mésothorium 1 (88) avec ses produits de désintégration [MsTh2 (89), RdTh (90), ThX (89) et dépôt actif], auxquels on a ajouté de 3 à 5^{mg} de nitrate de lanthane, sont évaporés sur bain-marie. Le produit sec est repris avec 4^{cm^3} d'alcool absolu et filtré; la substance restée sur le filtre et contenant le baryum [2], le MsTh1 et le ThX, est lavée 5 ou 6 fois à l'aide du même solvant. On ajoute au filtrat 3^{mg} de nitrate de thorium cristallin et de 4 à 5^{cm^3} de pyridine. Il se forme tout de suite un précipité gélatineux de thorium (+ RdTh) qui, chauffé au

---

(1) Grassmann, *Zs. f. Phys.*, 82, 1933, p. 767.

(2) La solubilité de $(NO^3)^2Ba$ dans l'alcool absolu est, à 25°, de $0,99.10^{-3}$ mol/l (R. P. Seward et W. C. Schumb, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 3965).

bain-marie pendant une dizaine de minutes, se rassemble très bien et se laisse filtrer assez rapidement. Le filtrat contient le lanthane et le mésothorium 2 très pur, ainsi qu'il résulte des mesures de l'activité du produit, laquelle décroît avec une période rigoureusement égale à celle qu'on admet actuellement (6^h, 13). Par contre, le $(NO^3)^2Ba$ resté sur le filtre contient encore de 5 à 10 pour 100 de mésothorium 2 et de radiothorium, le précipité de thorium contient 7 pour 100 environ de mésothorium 2. En effectuant les opérations deux ou trois fois sur les parties insolubles, la séparation est complète, dans les limites de précisions des mesures employées (ionisation β).

Le dépôt actif passe principalement dans les filtrats, mais il en reste une partie avec les insolubles. Pour l'éliminer, on le précipite, en présence de $(NO^3)^2Pb$, à l'aide du gaz H^2S qu'on fait passer dans le liquide alcool-pyridinique lui-même. La précipitation est très rapide et complète. D'une manière analogue, on peut récupérer le lanthane avec le mésothorium 2 de ce liquide sous forme d'hydrate ou d'oxalate en y ajoutant directement le réactif approprié. L'ensemble de ces opérations demande peu de temps et des manipulations aussi simples que possible, de sorte que la perte de matière active est pratiquement nulle.

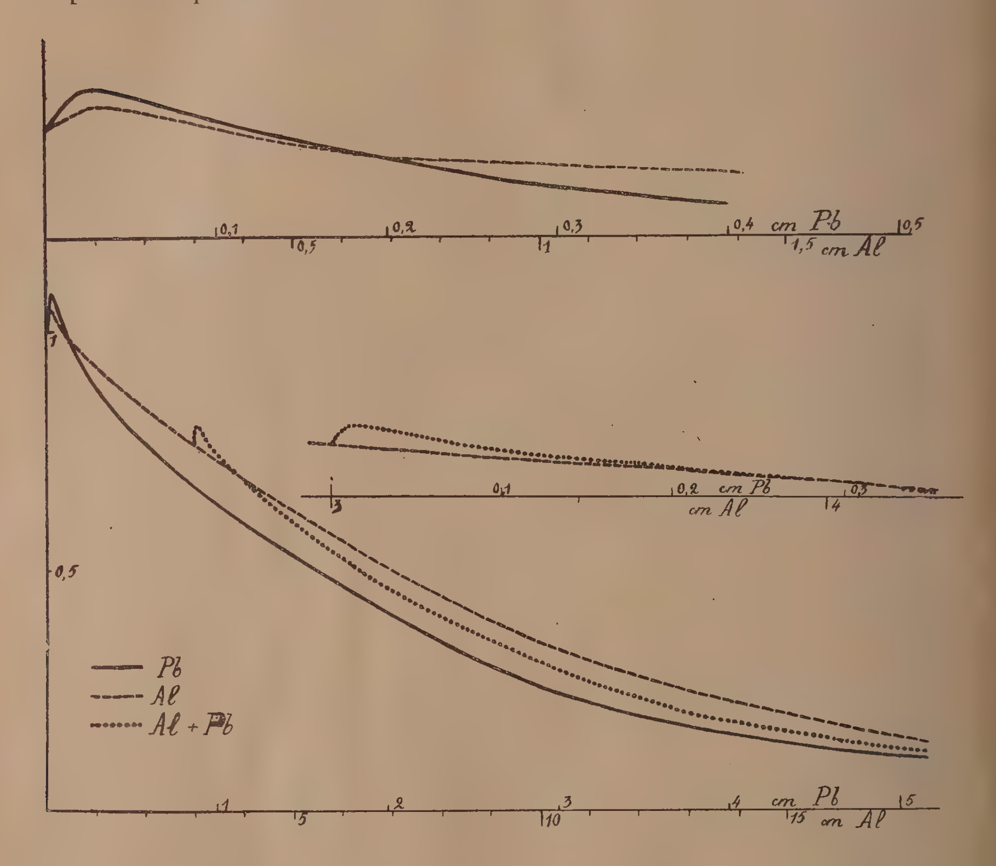
On sépare, enfin, sous forme de nitrate, le thorium X accumulé par le radiothorium, d'après la méthode décrite. Le nitrate est transformé en iodure, dissous dans l'acétone et déposé électrolytiquement, d'après un procédé qui sera décrit ultérieurement, sur une cathode de nickel ou de platine.

RADIOACTIVITÉ. — *Phénomènes de passage produits par les rayons γ.* Note de MM. **G. Guében** et **L. Hermans**, présentée par M. J. Perrin.

Divers auteurs ont signalé les effets de passage (*Uebergangseffekte*) produits par l'ultrarayonnement. Ainsi, G. Hoffmann [1] trouva que l'intensité de l'ionisation après interposition de couches équivalentes (équivalentes par la même densité électronique) de diverses substances n'est pas la même : elle est plus grande pour des substances de faible poids atomique que pour des substances de poids atomique élevé. Ce résultat fut confirmé par E. Steinke [2] et H. Schindler [3]. Ce dernier trouve des variations de

(1) G. Hoffmann, *Ann. der Phys.*, 82, 1927, p. 413.
(2) E. Steinke, *Zs. f. Phys.*, 48, 1928, p. 647.
(3) H. Schindler, *Zs. f. Phys.*, 72, 1931, p. 625.

la courbe d'absorption quand on interpose des écrans de diverses substances. Si, par exemple, on emploie d'abord des écrans d'aluminium, puis qu'on leur superpose des écrans de plomb, on constate que l'intensité de l'ionisation croît d'abord dès que les premières épaisseurs de plomb sont ajoutées, puis qu'elle décroît plus rapidement qu'elle ne le ferait pour une épaisseur équivalente d'aluminium.



Nous avons recherché si de semblables circonstances apparaissent dans le cas des rayons γ. Nous avons employé dans ce but une préparation de radium en tube scellé et nous avons étudié systématiquement les effets d'absorption que présente le rayonnement pénétrant qu'émet cette préparation et que laisse passer un filtre primaire de 5^{cm} de plomb.

Quand on étudie l'absorption dans le plomb seul, on trouve d'abord un accroissement de l'ionisation quand les premiers écrans de plomb sont

interposés devant la chambre, puis, à mesure que croît l'épaisseur de plomb, on observe une diminution rapide de l'ionisation.

Quand on change le milieu interposé, les résultats, pour être comparés, doivent être rapportés à des épaisseurs équivalentes par la même densité électronique. C'est ainsi que dans le cas de l'aluminium, on retrouve l'accroissement initial de l'ionisation mais moindre que dans le cas du Pb; la courbe d'absorption de l'aluminium coupe ensuite la courbe du plomb puis se maintient au-dessus de celle-ci en paraissant tendre cependant vers la même limite (voir la figure).

Ces résultats correspondent aux phénomènes de passage air-Pb et air-Al.

Pour observer le passage de l'aluminium au plomb, nous avons d'abord interposé devant la chambre successivement des écrans d'aluminium, jusqu'à 3^{cm} par exemple, puis nous leur avons superposé des épaisseurs croissantes de plomb (le plomb étant introduit entre les écrans d'aluminium et la chambre). Nous avons constaté ainsi, dès que les premiers écrans de plomb sont ajoutés, un accroissement de l'ionisation suivi d'une diminution plus rapide que celle que l'on observe avec une épaisseur équivalente d'aluminium.

Ces effets sont absolument semblables à ceux que Schindler observa avec l'ultrarayonnement.

Ces premiers résultats étaient obtenus quand nous avons eu connaissance d'une Communication de R. A. Millikan (¹) qui signale que M. Workman, travaillant dans son laboratoire, est arrivé à des conclusions semblables. Millikan fournit ce résultat comme une preuve suplémentaire de la nature électromagnétique de l'ultrarayonnement. Nous pensons cependant que cette manière de voir est prématurée. Les résultats observés sont évidemment dus à l'action des rayons secondaires corpusculaires libérés dans les écrans interposés par le rayonnement incident. Mais, jusqu'à présent, rien ne prouve qu'ils soient spécifiquement caractéristiques d'un rayonnement électromagnétique. Nous avons toutefois jugé intéressant de signaler ici l'analogie que nous avons aussi observée entre les effets de passage dus à l'ultrarayonnement et ceux produits par les rayons γ.

L'ensemble des résultats fera l'objet d'une publication détaillée prochaine.

(¹) R. A. Millikan, *Phys. Rev.*, 43, 1933, p. 661.

RADIOACTIVITÉ. — *Atomes de recul en milieux gazeux. Affinité électronique.* Note de M. **La Goldstein**, présentée par M. Jean Perrin.

Il a été montré (1) que le rendement d'une électrode négativement chargée, plongée dans une atmosphère de radon et d'air varie avec la pression du mélange gazeux pour une même tension appliquée aux électrodes.

Si l'on a soin pour chaque pression d'établir un champ électrique suffisant pour obtenir le courant de saturation des ions de deux signes et éviter ainsi les recombinaisons des ions on observe (2) que le rendement cathodique est indépendant de la pression et a pour valeur 83 pour 100.

Dans les mêmes conditions de saturation ce rendement est beaucoup plus faible (32 pour 100) (3), en opérant avec un mélange de radon et de gaz rare (A, NeHe) purifié et notamment débarrassé de toute trace d'oxygène et de vapeur d'eau.

Ce résultat semblait indiquer l'influence de l'affinité électronique du milieux gazeux sur le rendement d'activation d'une cathode.

La présente Note a pour but de montrer que cette hypothèse est confirmée par les expériences dont les résultats sont les suivants :

Nous avons étudié d'une part (*a*) la variation du rendement cathodique dans un milieu gaz rare-radon à une pression déterminée contenant différentes quantités d'impuretés électronégatives, d'autre part (*b*) la variation du rendement cathodique avec la pression du milieu gazeux contenant, à une pression partielle constante, la même impureté électronégative.

Les gaz rares utilisés dans ces expériences sont le néon et l'hélium, l'impureté électronégative étant l'oxygène sec.

a. Pression partielle de l'oxygène constante 0,1 *pour* 100 *de la pression totale du mélange hélium-oxygène* (quantité de radon environ 0,5 millicurie) :

Pression en millimètres de Hg	51	94	124	253
Rendement cathodique en %	34	41	44	52,5

b. Pression constante du mélange néon-oxygène 440^{mm} *de* Hg (quantité de radon de l'ordre de 1 millicurie) :

Pression partielle de l'oxygène	0	10^{-3}	10^{-2}	2.10^{-2}	3.10^{-2}	4.10^{-2}	5.10^{-2}
Rendement cathodique en %	32	35	55	75	83	83	83

(1) M. Laporte, et La Goldstein, *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 689.

(2) La Goldstein, *Comptes rendus*, 191, 1930, p. 1450.

(3) La Goldstein, *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 1373.

Nous interprétons ces résultats de la façon suivante :

L'atome de recul dans son mouvement rapide, par suite des premiers chocs avec les atomes ou molécules du milieu gazeux, s'ionise (ou s'il était déja chargé à la naissance, s'ionise davantage). La probabilité pour qu'un tel atome de recul ionisé capture un ou plusieurs électrons, permettant sa neutralisation, est d'autant plus faible que le milieu gazeux possède une affinité électronique plus forte, c'est-à-dire dans lequel le nombre d'électrons libres est plus petit.

Ce raisonnement rend compte du fait que dans un mélange gaz rare-oxygène, la pression partielle du gaz d'appoint (O^2) restant constante (hélium-oxygène), le rendement cathodique augmente avec la pression du mélange.

On sait [1], en effet, que l'action des impuretés électronégatives contenues dans un gaz rare est d'autant plus marquée, que la pression du gaz rare est plus élevée.

Par contre cette augmentation de rendement cathodique n'est pas proportionnelle avec la pression du gaz, comme on pourrait s'y attendre. Ce fait s'explique également par le raisonnement ci-dessus; sachant que pour une même quantité de radon utilisée la densité électroniqne du milieu gazeux augmente avec la pression du gaz.

On remarque, d'après les résultats ci-dessus, que, à pression partielle d'oxygène égale et à pression totale égale du mélange He — O^2 et Ne — O^2, le rendement cathodique est plus faible dans ce dernier cas. Ceci tient probablement au fait que la production d'ions est plus grande dans un gaz lourd comme le néon et qu'il faudrait relativement plus d'oxygène pour absorber les électrons du milieu gazeux.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la structure des alliages fer-nickel.* Note de MM. **W. Broniewski** et **J. Smolinski**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Les alliages du fer avec le nickel ont été l'objet de nombreuses études concernant surtout leur dilatation et leurs propriétés magnétiques. Leur structure paraît moins bien connue.

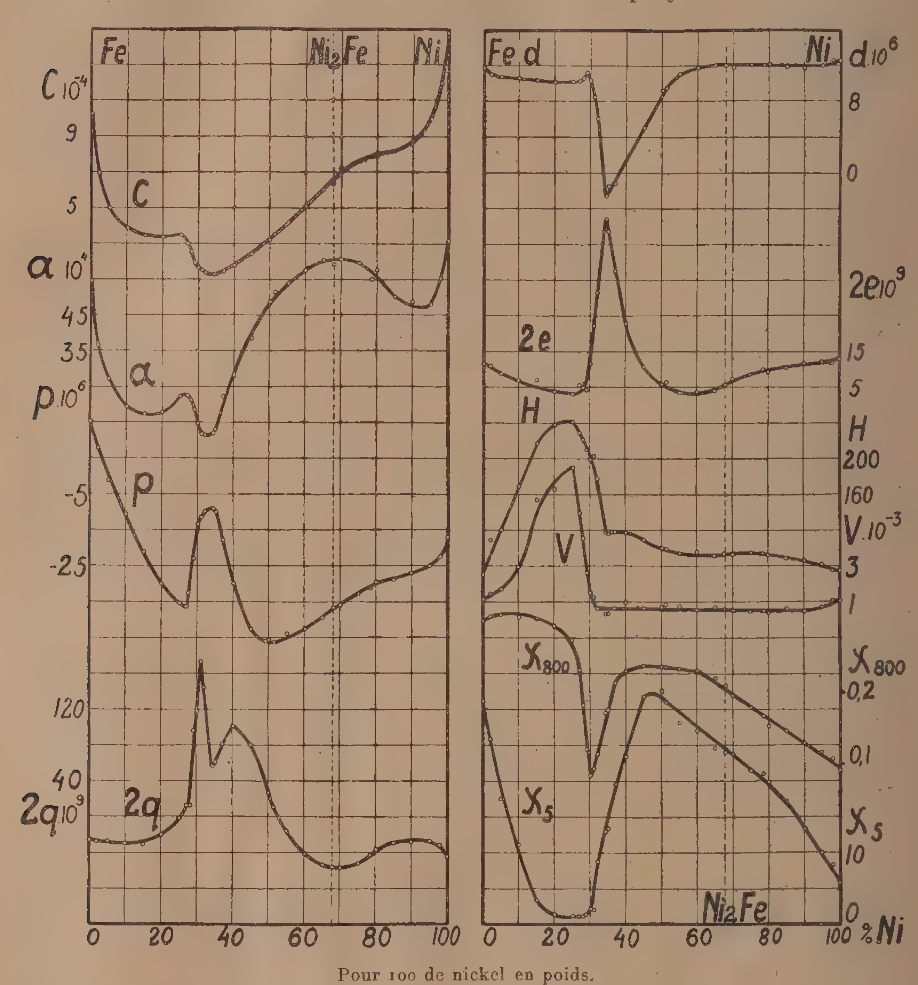
Dans notre étude, comme dans les précédentes [2], nous nous sommes

---

(1) M. da Silva, *Ann. de Phys.*, **12**, 1929, p. 128-129.

(2) *Comptes rendus*, **187**, 1928, p. 651; **190**, 1930, p. 1412; **194**, 1932, p. 973 et 2047.

astreints à mesurer un certain nombre de paramètres sur les mêmes échantillons. Comme métaux constituants nous avons employé le fer et le nickel



Pour 100 de nickel en poids.

C, conductivité électrique à 0° en ohms par cm³; α, coefficient de température de la résistance électrique entre 0 et 100°; *p*, pouvoir thermoélectrique à 0°, par rapport au plomb en volts; 2*q*, variation du pouvoir thermoélectrique entre —80 et +100°; *d*, coefficient de dilatation à 0°; 2*e*, variation du coefficient de dilatation entre 17 et 444°; H, dureté Brinell; V, perte en ergs par gramme pour un cycle d'hystérésis dans un champ de 150 gauss; χ, coefficients d'aimantation spécifique dans des champs de 5 et de 800 gauss.

électrolytiques. L'alliage fondu dans le vide d'un four à haute fréquence, montait dans un tube de silice de 5^{mm}, comme dans un tube barométrique, lorsque la pression atmosphérique se trouvait rétablie dans le four.

Les échantillons ainsi préparés subissaient une homogénéisation par recuit de 100 heures à 950° dans le vide et un refroidissement lent, en 24 heures, jusqu'à la température ordinaire. Les alliages après traitement montraient, à l'étude micrographique, une seule phase, exception faite des compositions entre 28 et 32 pour 100 de nickel où un mélange de deux phases fut mis en évidence.

Le résultat de notre étude est reproduit sur la figure ci-contre.

La dureté (H) et les pertes par hystérésis (V) n'avaient pas encore été étudiées, à notre connaissance, pour l'ensemble des alliages fer-nickel. Les courbes de ces deux paramètres ont une allure sensiblement analogue qui paraît autoriser l'hypothèse d'une dépendance mutuelle de ces deux propriétés. Il est aussi à remarquer que tous les alliages de 33 à 90 pour 100 de nickel ont une hystérésis très faible, inférieure à celle du fer et du nickel.

Les points singuliers les plus importants se manifestent entre 25 et 35 pour 100 de nickel, mais ne paraissent pas correspondre à des composés définis, n'étant pas liés à des compositions fixes, mais se déplaçant avec la température comme l'avait déjà montré M. Chevenard (1914). Ainsi, le minimum du coefficient de dilatation, voisin de 35 pour 100 de nickel à la température ordinaire se manifesterait aux environs de 60 pour 100 de nickel à 600°. Du reste, l'interprétation de ces phénomènes, par l'abaissement des points de transformation du fer jusqu'à la température ordinaire paraît être amplement suffisante.

Par contre, certains faits forcent d'admettre la présence du composé $FeNi^2$. Ainsi les alliages de cette composition : *a*, se solidifient à température constante (Hanson et Freeman, 1923); *b*, correspondent au maximum de la courbe des points de Curie (Hegg, 1910); *c*, correspondent au maximum de la courbe du coefficient de température de la résistance électrique (α, de notre figure); *d*, correspondent au minimum de la courbe de variation du pouvoir thermoélectrique ($2q$ de notre figure).

Les autres courbes n'indiquent pas ce composé, mais n'excluent pas, non plus, sa présence.

En admettant l'existence de la combinaison $FeNi^2$, qui paraît avoir le même réseau que le nickel, la structure des alliages fer-nickel recevrait à la température ordinaire l'interprétation suivante :

Jusqu'à 28 pour 100 de Ni, solution solide de $FeNi^2$ dans le fer;

De 28 à 32 pour 100 de Ni, mélange de deux solutions solides limites;

De 32 à 67,8 pour 100 de Ni, solution solide du fer dans le $FeNi^2$;

A partir de 67,8 pour 100 de Ni, solution solide continue du nickel et du $FeNi^2$.

Les points singuliers remarqués au voisinage de la composition Fe^2Ni trouvent leur explication par le fait qu'à cette teneur correspondrait approximativement la limite de la solution solide du fer dans le composé $FeNi^2$.

CHIMIE PHYSIQUE. — *La limite de dégradation des solutions de caoutchouc.* Note de MM. **Paul Bary** et **Émile Fleurent**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Dans nos Notes précédentes [1] nous avons indiqué que la dégradation des solutions de caoutchouc dans le xylène placées en tubes scellés à des concentrations allant de 1 à 5 pour 100 et à des températures de 44 et 92° C., tendait vers une limite qui dépendait de la concentration et de la température.

Une des séries d'expériences faites pour déterminer les conditions de cette dégradation a été amenée jusqu'au point où la viscosité des solutions employées est devenue constante dans chaque cas. Ce résultat a été atteint en des temps pratiquement de l'ordre de 10000 heures de chauffage pour les solutions à 5 pour 100 de caoutchouc et d'autant moins long que les solutions sont moins concentrées et que la température est plus haute.

A cette limite, la viscosité de la solution est la valeur stable et définitive qu'elle doit atteindre à la température choisie. Il est donc intéressant de comparer la loi suivie par la viscosité en fonction de la concentration de solutions dont l'évolution est terminée avec la formule d'Arrhenius généralement admise pour représenter la viscosité en fonction de la concentration des solutions de colloïdes lyophyles :

$$\log \eta = KC$$

dans laquelle η est le quotient du rapport de la viscosité de la solution à la viscosité du solvant pur, C la concentration et K une constante.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs limites η_∞ trouvées à 44° et à 92° pour six concentrations différentes.

Concentration C.	η_∞ à 44°.	η_∞ à 92°.	Log η_∞ à 44°.	Log η_∞ à 92° trouvé.	Log η_∞ à 92° calculé.
0,01	4,99	1,94	0,70	0,287	0,368
0,015	7,30	3,27	0,86	0,514	0,352
0,02	20,5	5,45	1,31	0,736	0,736
0,03	42,7	11,7	1,63	1,068	1,104
0,04	133,0	30,0	2,12	1,477	1,472
0,05	196,0	77,8	2,29	1,891	1,840

(1) *Comptes rendus*, **192**, 1931, p. 946; **193**, 1931, p. 852; **195**, 1932, p. 665.

D'après la formule d'Arrhenius, les valeurs des logarithmes des viscosités doivent être proportionnelles à la concentration. Cette condition paraît à peu près remplie pour les solutions maintenues à la température de 92°, comme le montre la dernière colonne du tableau qui porte la valeur calculée d'après la formule

$$\text{Log}\,\eta_r = 36,8\ C$$

avec une approximation suffisante pour ce genre d'expériences par suite des difficultés dont nous avons parlé dans notre Note précédente.

Par contre, pour la température de 44°, les points d'expériences de $\log \eta_r$ ne se placent plus sur une droite, mais sur une courbe concave vers l'axe des concentrations. Une observation analogue a été déjà faite par MM. J. Duclaux et Nodzu sur les solutions de nitrocellulose dans la méthyléthylcétone.

Il est difficile de préciser les causes de divergences observées dans un assez grand nombre des expériences, correspondant chacune à un tube scellé particulier. Il semble que, sous l'action prolongée pendant des milliers d'heures de chauffage, il suffit de traces très faibles de certaines impuretés provenant soit des parois du tube, soit du dissolvant, soit enfin du caoutchouc lui-même, pour donner des différences parfois considérables dans la valeur de la viscosité. La série d'expériences faites à 92° qui se rapproche très sensiblement de la loi linéaire d'Arrhenius est, à ce point de vue, beaucoup plus satisfaisante que la courbe donnée par la série à 44°.

HISTOIRE DES SCIENCES. — *John Holker et la fabrication de l'acide sulfurique en France, au* XVIIIe *siècle.* Note de M. **Paul Baud**, présentée par M. Camille Matignon.

Pour une grande majorité, les auteurs des Traités de Chimie industrielle, aujourd'hui classiques, attribuent à John Holker [1] la construction

---

[1] John Holker de Mounton (1719-1786), gentilhomme anglais, s'occupe de l'industrie cotonnière, à Manchester, dès 1749. Partisan de Charles-Édouard, fait prisonnier à Culloden et condamné à mort, il s'évade et prend du service dans le régiment d'Ogilvy jusqu'en 1748. Démissionnaire en 1751, il monte à Rouen une manufacture de velours de coton. Nommé, en 1755, Inspecteur général des Manufactures, il introduit en France le calandrage au cylindre, les presses à chaud et les moulins à retordre. Il laisse sa charge à son fils en 1777 (cf. C. Ballot, *L'introduction du machinisme dans l'industrie française*, p. 43; Paris, Rieder, 1923).

de la première « vitriolerie » française, *avec chambre de plomb*, au faubourg Saint-Sever, de Rouen (certains précisent : rue des Brouettes), en l'année 1766 [1].

Nos recherches aux Archives nationales et aux Archives départementales de la Seine-Inférieure nous ont montré qu'il est facile de redresser une erreur courante depuis plus de soixante ans et nous indiquons quelques faits qui nous semblent régler, sur ce point, l'histoire des origines de la Grande Industrie chimique, en France.

1762 : Arrêt du Conseil (26 juin), supprimant la distinction, jusqu'à alors admise, entre « l'huile » et « l'aigre ou esprit » de vitriol et ramenant à 3 livres 15 sols le droit d'entrée qui frappe le cent pesant d'huile, d'origine anglaise, vendue de 15 à 16 sols la livre [2].

Un Mémoire postérieur de Holker (11 avril 1768) indique qu'il n'y a encore que trois établissements fabriquant un tel produit : l'un à Londres [3], l'autre en Ecosse [4], le troisième à Bruxelles (?) « gouverné par un Anglais, sorti de celui de Londres » [5].

1754 : Lettre de Holker (11 octobre) appuyant auprès de Trudaine, Intendant des Finances, la requête d'un Sr Brown, inspecteur des Aydes à Bruxelles et nouvelle démarche (le 21 novembre) pour que « Brown et Therney soient recommandés aux Magistrats » [6].

1765 : Intervention de Holker (le 15 janvier) et Arrêts du Conseil (3 février) autorisant les Srs Brown, Cornely et Therney à établir à *Fécamp* une Manufacture de couperose, d'huile de vitriol,... avec gratification de 25 livres par quintal de couperose et de 2 sols par livre d'huile, ... versement annuel d'une somme de 2500 livres au Sr Brown « laquelle ne pourra être payée que lorsqu'il aura justifié de l'établissement de la dite Manufacture » et promesse de 1500 livres « pour faire venir un bon ouvrier d'Angleterre » qui « saura réunir le plomb sans le souder » [7].

1766 : Lettre de Holker (4 juin) annonçant qu'il a engagé « les Entrepreneurs » à » faire leur établissement à *Rouen* », car toutes les recherches sont restées vaines » pour trouver un emplacement, non seulement, à Fécamp, mais encore le long de la » Seine depuis Rouen jusqu'à Caudebec. »

---

(1) Cf. Wurtz, *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée*, 3, p. 136, Paris, Hachette, 1878 ; Knapp, *Traité de Chimie tech. et industrielle*, p. 291, Paris, Dunod (s. d.) ; Wagner, Fischer et Gautier, *Traité de Chimie industrielle*, p. 288, Paris, Masson 1892 ; Sorel, *Encyc. Frémy.*, 5, fasc. 1, p. 84 ; Lunge, *Traité de la fabrication de la soude*, p. 53, Paris, Masson, 1879 ; voir aussi A. Caille, *Discours de réception à l'Académie des Sciences, Belles-Lettres et Arts de Rouen* (séance du 28 mars 1924).

(2) *Archives du Ministère de l'Intérieur*, *Arch. Nat.*, F12 1506.

(3) Usine crée par Ward, à Richmond.

(4) Fabrique de « Roebuc », écrit Holker, à Preston Pans.

(5) Sans doute Brown dont il sera question plus loin.

(6) *Arch. dép. de la Seine-Inf.* (*Arch. du Parlement de Normandie*), C. 129.

(7) *Arch. Nat.*, F12 1506.

1766 : Arrêt du Conseil (18 juin) subrogeant les Srs Brown, Garvey et Norris, « à la permission et aux faveurs accordées aux Srs Brown, Cornely et Therney ».

Ainsi, en 1767, aucune manufacture d'huile de vitriol ne s'élève encore en Normandie; les projets de Brown, Garvey et Norris n'aboutissent pas, et une lettre postérieure de Holker à M. de Montaran (24 février 1778) rappelle que son fils ([1]) ne les a repris « qu'à la sollicitation du Ministre ».

1768 : Holker fils, qui ne dispose pour ses *essais* que de *deux ballons de* 15 *à* 16 *pouces de diamètre*, fait remettre (le 15 avril) deux flacons d'huile de vitriol « de sa fabrication » à de Montigny dont le rapport du 26 avril se termine sur le souhait « qu'il s'établisse des fabriques dans le Royaume ». Une lettre de Holker à Trudaine (le 7 mai) signale l'achat d'un grand terrain et de nombreuses maisons dans le faubourg (Saint-Sever) « avec toutes les commodités, sauf les hangards pour y placer les *globes* ».

Un long mémoire, dressé fin mars par Holker fils et modifié quelques jours plus tard, indique à Trudaine les frais prévus pour l'installation : Holker, père et fils, se *proposent* d'établir leur Manufacture sous le nom de Chatel et Cie, dont la fabrique de velours est située rue Saint-Julien.

Une lettre de Thiroux de Crosne ([2]) à Trudaine appuie la requête des intéressés, qui, le 1er septembre, adressent une dernière supplique; enfin, l'arrêt du 24 septembre « permet aux Srs Chatel et Cie d'établir au faubourg Saint-Sever une Manufacture d'huile de vitriol, eau forte et autres drogues accessoires, laquelle aura le titre de Manufacture privilégiée... » ([3]).

Dans sa lettre du 24 décembre, Holker apprend à Trudaine que les bâtiments sont entièrement finis et qu'il compte « produire en vente de l'huile de vitriol en février... ».

Ainsi, la première fabrique française d'huile de vitriol est bien due aux efforts de John Holker et de son fils, mais elle ne fut achevée qu'au milieu de l'été de 1769 ([4]). Pour fixer son emplacement, *rue de Sotteville*, à la hauteur des impasses Thoreau et Bureau actuelles, nous nous rapportons à trois textes concordants ([5]).

Nous pensons reconstituer, sur les mémoires ou devis de Holker, la

---

([1]) J. B. Holker de Mounton (1745-1822) dont le fils, J. J. Holker (1770-1844), sera l'associé de Chaptal et Darcet fils.

([2]) Thiroux de Crosne, intendant de la Généralité de Rouen.

([3]) *Arch. Nat.*, E 2247 (24 sept. 1768) et E 2497, n° 82.

([4]) Cf. *Lettre de Thiroux de Crosne* (13 mars 1769) et *Information de commodo et incommodo* (26 avril 1769).

([5]) Acte de mutation du 31 décembre 1810 (*Conserv. des Hypoth.*, *Registre de trans.*, vol. 149, n° 10294 ; Réfutation du Sr Béville aux Observations... (1784) ; cf. *Arch. Nat.*, F12 1507 ; Rapport des Commissaires chargés d'une enquête en septembre 1773, *Arch. Nat.*, F12 879.

disposition des ateliers et rétablir, sur divers états de la Ferme générale, la marche, durant ses premières années, de la Manufacture qui ne comptait, *à son origine*, aucune chambre de plomb.

CHIMIE MINÉRALE. — *La transformation sous pression des thionates et du sulfocyanure d'ammonium en sulfate de soufre.* Note de M. **Harnist**, présentée par M. C. Matignon.

Nous avons reconnu qu'en chauffant sous pression des polythionates d'ammoninm ils se transforment en sulfate d'ammoniaque, acide sulfurique et soufre d'après l'équation

$$(1) \qquad 2(NH^4)^2S^5O^6 + 2H^2O = 3(NH^4)^2SO^4 + H^2SO^4 + 10S.$$

Cette transformation est complète à 180° et ne demande alors que quelques minutes, malgré la grande quantité d'acide sulfurique formé.

Le thiosulfate ajouté aux polythionates conduit aux mêmes produits :

$$(2) \qquad 2(NH^4)^2S^3O^6 + (NH^4)^2S^2O^3 + H^2O = 3(NH^4)^2SO^4 + H^2SO^4 + 4S,$$

$$(3) \qquad 3(NH^4)^2S^4O^6 + 3(NH^4)^2S^2O^3 + H^2O = 6(NH^4)^2SO^4 + H^2SO^4 + 11S.$$

La réaction reste quantitative en ajoutant jusqu'à 2^{mol} de thiosulfate pour 1^{mol} de polythionate d'après l'équation limite

$$(4) \qquad (NH^4)^2S^5O^6 + 2(NH^4)^2S^2O^3 = 3(NH^4)^2SO^4 + 6S,$$

établie par Feld (B. P. 10147, 1912) par un chauffage à l'air libre. En opérant ainsi à l'air libre on constate cependant que la décomposition est loin d'être complète ; par suite du dégagement des gaz sulfureux et sulfhydrique (ce dernier développement étrange avait déjà été observé par Feld) et même du gaz ammoniaque, une proportion atteignant jusqu'à 14 pour 100 du thiosulfate employé se refuse à la conversion. Le chauffage sous pression conduit au contraire en quelques minutes à un rendement quantitatif, même à des températures au-dessous de 140°, ce qui permet d'opérer en continu.

Avec le même succès, les sulfites d'ammonium (neutre ou acide) peuvent être ajoutés aux polythionates ou à leur mélange avec du thiosulfate et chauffés en vase clos, alors que, par le chauffage à l'air libre, le sulfite contenu dans des solutions de thionates ne subit, d'après Feld (D. R. P. 271105), aucune transformation et se volatilise en partie. De tels mélanges

se décomposent par exemple comme suit :

$$(5)\quad 5(NH^4)^2S^3O^6 + 2(NH^4)^2S^2O^3 + 3(NH^4)^2SO^3 + 2NH^4HSO^3 = 11(NH^4)^2SO^4 + 2H^2SO^4 + 11S.$$

Les sulfites peuvent aussi être mélangés avec le thiosulfate seul :

$$(6)\quad (NH^4)^2S^2O^3 + (NH^4)^2SO^3 + 10NH^4HSO^3 = 7(NH^4)^2SO^4 + H^2SO^4 + 5S + 4H^2O;$$

$$(7)\quad (NH^4)^2S^2O^3 + 2NH^4HSO^3 = 2(NH^4)^2SO^4 + 2S + H^2O.$$

Dans tous ces mélanges il est inutile d'observer une proportion définie entre les différents sels; il suffit qu'il y ait assez d'oxygène combiné avec le soufre, donc au moins 1^{mol} d'oxygène pour 1^{mol} d'ammoniaque (sulfate neutre) : sans cela il y aurait formation de sulfure ou polysulfures.

Il résulte de nos essais que :

Le chauffage sous pression est susceptible d'effectuer d'une façon générale la transformation technique rapide et complète en sulfates (acide ou neutre) et en soufre, des polythionates d'ammonium seuls ou mélangés en proportion variable avec du thiosulfate ou des sulfites ou avec les deux sels; il en est de même pour le mélange des sulfites avec le thiosulfate seul.

De semblables mélanges de composition variée se forment par le lavage avec des solutions contenant du gaz sulfureux, des gaz d'une teneur en ammoniaque et hydrogène sulfuré en toute proportion, comme cela peut se présenter dans le gaz de distillation du charbon ou en lavant ainsi ce gaz de la teneur normale $1^{mol}H^2S : 2^{mol}NH^3$, mais non refroidis à fond, ce qui produit une décomposition partielle des thionates et la formation de sulfites.

Le chauffage sous pression des thionates d'ammonium évite la perte d'ammoniaque, provoque la fusion du soufre et sa séparation facile de la solution et rend la transformation des sels indépendante de leur composition et de leur teneur en sulfites et, partant, de la composition et du degré de refroidissement du gaz à laver. La possibilité d'y produire de l'acide sulfurique libre présente l'avantage d'*hydrolyser en même temps le sulfocyanure d'ammonium*. Cet acide peut également servir à la récupération facile des dernières traces de l'ammoniaque du gaz.

Ce sulfocyanure prend naissance lorsqu'on effectue le lavage du gaz avec des thionates en solution ammoniacale. Son hydrolyse par l'acide sulfurique se fait d'après l'équation connue

$$(8)\quad 3NH^4CNS + 2H^2O + 4H^2SO^4 = 3(NH^4)^2SO^4 + 3CO^2 + 4S.$$

En produisant l'acide sulfurique par les thionates, on obtient :

$$(9) \quad 4(NH^4)^2S^4O^6 + 4(NH^4)^2S^2O^3 + NH^4CNS + 2H^2O = 9(NH^4)^2SO^4 + 3CO^2 + 16S.$$

D'après les proportions admises dans cette équation, on obtiendrait donc avec 1^{mol} de cyanogène la moitié de 1^{mol} de sulfate d'ammoniaque supplémentaire sur 9, ou 1^{mol} sur 18^{mol} de sulfate. Ce gain en sulfate est un minimum même pour le gaz des cokeries et peut atteindre le triple en épurant de la façon indiquée le gaz d'éclairage.

La transformation est quantitative à la température d'environ 180°, pour laquelle la formation d'acide sulfurique est également quantitative.

En abolissant la nécessité, à laquelle avait échoué le procédé Feld, que la proportion de l'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré contenus dans le gaz de houille soit de 2/1 (*Raschig*, *Angewandte*, 33, 1920, p. 260), le chauffage sous pression permet la solution d'un des plus importants problèmes de l'industrie gazière, celui de la récupération de l'hydrogène sulfuré (actuellement presque entièrement brûlé au préjudice de l'hygiène publique), avec fabrication simultanée du sulfate d'ammoniaque sans acide sulfurique et utilisation du cyanogène.

En préparant l'acide sulfurique avec des pyrites, on peut produire la double quantité du soufre contenu dans le gaz et couvrir presque totalement nos besoins en soufre.

CHIMIE MINÉRALE. — *Changement de constitution de l'orthophosphate tricalcique après fusion*. Note de MM. **A. Travers** et **Bauer**, présentée par M. Matignon.

La solubilité de l'orthophosphate tricalcique dans le réactif acide citrique à 2 pour 100 décroît quand on fait cuire préalablement ce sel à température croissante, et devient très faible, par exemple après cuisson à 1650° C. Après fusion [1], au contraire, et broyage, on obtient une solubilité considérable : en prenant les grains passant au tamis 240 et refusés au tamis 280, et agitant 45 minutes avec le réactif indiqué, on obtient un pourcentage de P^2O^5 soluble dépassant 80 pour 100.

---

[1] La fusion est effectuée au chalumeau oxhydrique, après compression préalable de la poudre de $(PO^4)^2Ca^3$ en pastilles. On évite ainsi toute réaction étrangère due à l'attaque du creuset.

Ce changement de réactivité s'explique par un changement de constitution. Signalons, comme autre exemple frappant, l'attaque facile, par l'acide chlorhydrique, de l'émeraude, *après fusion*, alors que tous les acides, sauf FH, sont sans action sur la poudre non chauffée. Le complexe $6SiO^2.Al^2O^3.3GlO$ se scinde à la fusion en aluminate de glucine et silice.

Dans le cas de l'orthophosphate tricalcique, on obtient : du phosphate tétracalcique, du *métaphosphate* insoluble, de la chaux libre, et il reste de l'orthophosphate tricalcique.

a. Nous n'avons pu caractériser le premier sel que par la perte d'une fraction de P^2O^5 total, correspondant à la réaction

$$4[P^2O^5.3CaO] \rightarrow 3[P^2O^5.4CaO] + P^2O^5 \nearrow$$

cette fraction était, dans nos expériences, de 1,2 pour 100.

b. La chaux libre a été caractérisée par de nombreux procédés ; en particulier, l'épuisement à l'eau froide donne une solution renfermant des traces de P^2O^5, et, au contraire, riche en chaux.

Celle-ci peut être dosée : α. soit par traitement du sel obtenu après fusion par une solution de $ClNH^4$ dans l'alcool absolu : on titre NH^3 dégagé ; β. soit par le procédé de Tananaeff et Külberg [1], indiqué récemment pour la recherche de la chaux libre dans les ciments.

Nous avons trouvé la moyenne 3,36 pour 100 CaO libre.

c. Le *métaphosphate* a été séparé de l'orthophosphate tri et tétracalcique par précipitation de ces derniers sous forme de PO^4ZnNH^4 par addition de SO^4Zn, en milieu de pH voisin de 7 ; en ajoutant 10 pour 100 de $ClNH^4$, on empêche complètement la précipitation du métaphosphate de zinc.

Nous avons trouvé :

P^2O^5 (sous forme de métaphosphate) : 4,2 pour 100, soit le chiffre presque théorique correspondant à la chaux libre.

d. L'orthophosphate tricalcique est reconnaissable à sa transformation en PO^4Ag^3, jaune : il suffit de pulvériser dans un mortier un peu du sel fondu avec quelques cristaux de NO^3Ag.

Le phosphate tétracalcique est connu comme très soluble dans l'acide citrique à 2 pour 100 [2] (Dieckmann et Houdremont); la chaux est très facilement attaquée; comme elle se trouve en émulsion dans le produit

---

(1) *Z. analyt. Chem.*, 5-6, 1932, p. 179.

(2) *Z. anorg. Chem.*, **120**, 1921, p. 129 à 149.

fondu l'attaque du squelette restant d'orthophosphate tricalcique est rendue plus facile, de même que celle du métaphosphate de chaux, qui, seul, s'attaque difficilement par le réactif utilisé. Il est possible que la réactivité des scories de déphosphoration, plus grande que celle des phosphates naturels, soit due — en partie du moins — à la transformation de l'orthophosphate *à la fusion.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stabilité comparée des isomères suivant leurs spectres d'absorption. Isomérisation des arylamines.* Note [1] de Mme **Ramart-Lucas** et Mlle **Wohl**, présentée par M. Georges Urbain.

Une série d'observations sur la stabilité comparée d'isomères transformables l'un dans l'autre par la chaleur, en relation avec leur absorption dans l'ultraviolet, a conduit l'une de nous [2] à un énoncé d'après lequel « quand deux substances A et A′ peuvent se transformer l'une dans l'autre, la vitesse de transformation sera plus grande dans le sens $A \rightarrow A'$ si, pour un même coefficient d'absorption, la première branche ascendante de la courbe d'absorption de A′ est située plus près du visible que celle de A ». Cet énoncé, qui s'est trouvé vérifié dans tous les cas jusqu'ici étudiés, et qui de plus a permis de prévoir des transpositions non encore signalées, n'avait pas été soumis au contrôle expérimental en ce qui regarde les transpositions des dérivés aminés aromatiques.

On sait que les dérivés substitués des amines aromatiques sont susceptibles de subir des transpositions intramoléculaires : un H du noyau aromatique permute avec l'un des radicaux fixés sur l'azote et il se fait des dérivés substitués sur le noyau. C'est ainsi que les sels d'arylamines secondaires, tertiaires et d'ammonium quaternaires sont transformés par la chaleur en amines substituées sur le radical aromatique

$$Ar.NH.R \rightarrow R.Ar'.NH^2 \quad (R = \text{alcoyle, OH, } NH^2, Ar''NH, Ar''N=N, \text{etc.}).$$

Nous avons étudié les transformations :

diméthylaniline → toluidine → xylidine.

Le contrôle expérimental de la règle précédente, en ce qui regarde ces

---

(1) Séance du 29 mai 1933.

(2) Mme Ramart-Lucas, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 1301.

transpositions, exigeait la connaissance de l'absorption des amines et de leurs sels. Nous avons effectué ces mesures, apportant ainsi une contribution à la connaissance de l'absorption d'une classe de corps dont l'étude spectrale est particulièrement intéressante par suite du changement de couleur que subissent ces amines quand on les dissout dans divers solvants ou bien suivant qu'on étudie l'absorption des bases ou celle des sels.

L'étude qualitative de l'absorption des anilines, toluidines, xylidines

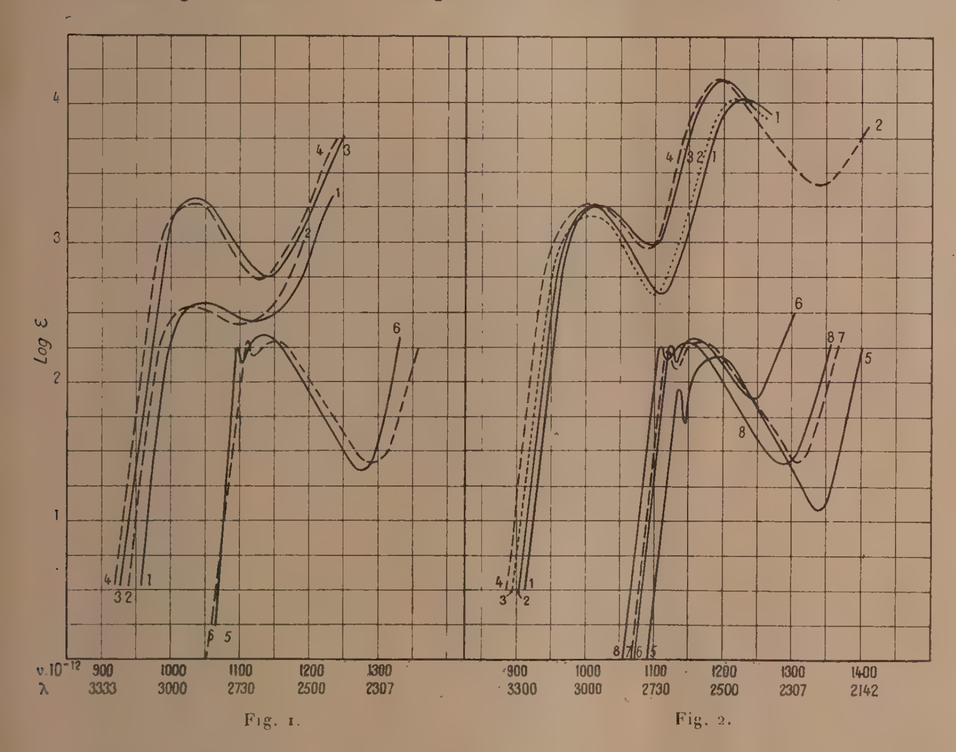


Fig. 1. Fig. 2.

a déjà été faite, mais, à notre connaissance, la mesure des coefficients d'absorption n'avait été effectuée que sur l'aniline et la paratoluidine.

Si l'on examine le spectre des bases, on constate que le noyau aromatique et le groupe amine s'influencent fortement : la position et l'intensité d'absorption des bandes de ces amines sont très différentes de celles des carbures correspondants. Dans la figure 1 sont tracées les courbes de la méthyl-*o*-toluidine dans l'hexane (1); dans l'alcool (2); de la 1.2.4-xylidine dans l'hexane (3); dans l'alcool (4); du toluène (5) et du métaxylène (6). On voit que les bandes d'absorption de la solution alcoolique de ces bases

se trouvent plus proches du visible que celles des solutions hexaniques. Dans la figure 2 se trouvent les courbes de la diméthylaniline dans l'hexane (1); dans l'alcool (2); de la méthyl-*p*-toluidine dans l'hexane (3); dans l'alcool (4).

Par contre, la bande la plus proche du visible pour chacun des chlorhydrates en milieu fortement acide (HCl, N/2) diffère peu de celle du carbure correspondant ainsi qu'on le voit sur la figure 1 où se trouvent les courbes du métaxylène (6) et du chlorhydrate de xylidine (5) (si l'on n'effectue pas ces mesures sur des solutions fortement acides, on constate que le sel est en partie dissocié).

En ce qui concerne les relations entre la stabilité comparée des isomères et leur absorption, on observe que les courbes d'absorption des bases, quel que soit le solvant, se succèdent vers le visible dans l'ordre : méthylorthotoluidine, *i*-2.4-xylidine, diméthylaniline, méthyl-*p*-toluidine. En sorte que si c'était sous forme de base que les amines subissaient la transformation intramoléculaire, la règle ne se vérifierait pas.

Mais si d'autre part on étudie l'absorption des sels, on voit que si les courbes de ces derniers chlorhydrates se succèdent vers le visible dans l'ordre : diméthylaniline (*fig.* 2, courbe 5), méthylorthotoluidine (*fig.* 2, courbe 6), méthylparatoluidine (*fig.* 2, courbe 7) (ces deux dernières courbes occupent les mêmes positions en ce qui regarde la partie la plus proche du visible). 1.2.4-xylidine (*fig.* 2, courbe 8).

En définitive, *la règle se vérifie, car précisément ce sont les sels et non les bases qui subissent les transformations intramoléculaires.*

En résumé, la règle concernant les relations entre la stabilité comparée des isomères susceptibles de se transformer l'un dans l'autre par la chaleur et la position de leurs bandes d'absorption dans l'ultraviolet se vérifie dans le cas des transpositions que subissent par la chaleur les sels des arylamines secondaires, tertiaires et d'ammonium quaternaires.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les mobilités des radicaux alcoyles dans leurs chlorosulfites.* Note de M. **P. Carré**, présentée par M. G. Urbain.

Nous avons déjà montré [1] que la détermination des températures de décomposition des chlorosulfites formés par la réaction de proportions équi-

---

[1] Carré, *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 1835.

moléculaires de chlorure de thionyle, de pyridine et d'un alcool, fournit une méthode simple et rapide pour la comparaison des mobilités des radicaux organiques.

La décomposition des chlorosulfites d'alcoyle, R.OSOCl, qui a lieu avec dégagement de gaz sulfureux SO^2 et production de chlorure d'alcoyle RCl, permet de ranger les radicaux R par ordre d'électropositivité relativement au chlore négatif. On peut admettre en effet que la décomposition du chlorosulfite est d'autant plus facile que le radical qui migre sur le chlore est plus positif.

Nous nous sommes proposé de rechercher si l'introduction d'éléments ou de groupements négatifs dans un radical positif diminuerait la mobilité du radical par suite de l'affaiblissement de son caractère positif. A cet effet, nous avons déterminé les températures de décomposition d'un certain nombre de chlorosulfites d'alcoyles contenant l'un des substituants Cl, Br, CO^2R ou C^6H^5, afin de les comparer avec les températures de décomposition des chlorosulfites d'alcoyles non substitués correspondants.

Ces températures de décomposition sont rassemblées dans le tableau suivant :

Nature de l'alcool transformé en chlorosulfite R.OSOCl.	Nature du radical R du chlorure RCl formé par décomposition du chlorosulfite.	Température de décomposition du chlorosulfite en présence de pyridine.
Éthylique	CH^3-CH^2	18°
α-Chloréthylique	$CH^2Cl.CH^2$	49–50
Isopropylique	$(CH^3)^2CH$	24
α.α'-Dichloroisopropylique	$(CH^2Cl)^2CH$	70
α.α'-Dibromoisopropylique	$(CH^2Br)^2CH$	59
Lactate d'éthyle	$(CH^3)(C^2H^5CO^2)CH$	36
Lactate de *n*-butyle	$(CH^3)(C^4H^9CO^2)CH$	45
Butylique sec.	$(CH^3)(C^2H^5)CH$	26
Malate d'éthyle	$(C^2H^5.CO^2)(C^2H^5CO^2.CH^2)CH$	35
Méthylique	CH^3	−5
Benzylique	$C^6H^5.CH^2$	34
Benzhydrol	$(C^6H^5)^2CH$	71
Benzoïne	$(C^6H^5)(C^6H^5.CO)CH$	83
Phényléthylique	$C^6H^5.CH^2.CH^2$	66
n-Propylique	$CH^3.CH^2.CH^2$	34–35
Phénylpropylique	$C^6H^5.CH^2.CH^2.CH^2$	70
Allylique	$CH^2=CH.CH^2$	9–10
Cinnamique	$C^6H^5.CH=CH.CH^2$	68

On doit remarquer que, dans ces déterminations, l'alcool benzylique se comporte de façon particulière. Par l'action du chlorure de thionyle, l'alcool benzylique pur est transformé quantitativement en chlorure de benzyle sans formation intermédiaire de chlorosulfite. Si la réaction est effectuée en présence d'une quantité équimoléculaire de pyridine, il se forme une très faible quantité de chlorosulfite et l'on obtient encore du chlorure de benzyle avec un rendement de 90 à 95 pour 100 de la théorie. La réaction qui donne naissance au chlorure de benzyle étant prépondérante, il faut éviter de confondre la température de cette réaction avec la température de décomposition du chlorosulfite; le dégagement du gaz sulfureux résultant de la formation directe du chlorure de benzyle se produit au-dessous de — 10°; tandis que le dégagement de gaz sulfureux provenant de la décomposition du chlorosulfite en présence de pyridine ne commence qu'à 34° : Des remarques analogues doivent être faites pour l'alcool allylique.

La comparaison des températures de décomposition des chlorosulfites d'éthyle et d'α-chloréthyle, ainsi que des chlorosulfites d'isopropyle et d'$\alpha.\alpha'$-dichloroisopropyle, montre que l'introduction du chlore négatif dans un radical positif diminue l'aptitude migratrice de ce radical sur le chlore négatif. La température de décomposition du chlorosulfite d'$\alpha.\alpha'$-dibromoisopropyle, qui est intermédiaire entre les températures de décomposition des chlorosulfites d'isopropyle et d'$\alpha.\alpha'$-dichloroisopropyle, indique que l'influence du brome sur la diminution de mobilité du radical isopropyle est inférieure à celle du chlore, en accord avec ce fait que le caractère négatif du chlore est plus prononcé que celui du brome.

Le remplacement de CH^3 par CO^2R produit également une diminution de la mobilité. Les températures de décomposition des chlorosulfites d'éthers lactiques sont plus élevées que celles du chlorosulfite d'isopropyle, et la température de décomposition du chlorosulfite d'éther malique est supérieure à celle du chlorosulfite de butyle secondaire; on remarque en outre, dans le cas des éthers lactiques, que la diminution de mobilité due au remplacement de CH^3 par CO^2R est plus prononcée pour $R = C^4H^9$ que pour $R = C^2H^5$, le caractère négatif de CO^2R se trouvant diminué plus fortement par C^2H^5 qui est plus positif que C^4H^9.

Si l'on compare les radicaux, méthyle avec benzyle et benzhydryle, éthyle avec phényléthyle, allyle avec cinnamyle, on voit que la substitution de C^6H^5 à H dans une chaîne aliphatique diminue la mobilité du radical alcoyle, ce qui est en accord avec les résultats précédents si l'on admet le caractère négatif du groupe phényle.

La température de décomposition du chlorosulfite correspondant à la benzoïne, qui est la plus élevée de celles trouvées ci-dessus, vient aussi

confirmer l'influence des groupements négatifs sur la diminution de mobilité d'un radical positif.

En résumé, l'introduction d'un élément ou d'un groupement négatif dans un radical alcoyle positif vient diminuer l'aptitude migratrice de ce groupement sur le chlore négatif.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques combinaisons nouvelles de l'hexaméthylènetétramine.* Note de MM. **L. Debucquet** et **L. Velluz**, présentée par M. G. Urbain.

Nous avons obtenu quelques combinaisons de l'hexaméthylènetétramine avec les chromates, bichromates, ferri et ferrocyanures calciques et magnésiens, non encore décrites à notre connaissance et dont certaines peuvent donner lieu à des applications micro-analytiques.

Ces combinaisons nouvelles sont les suivantes :

1° Chromate et bichromates. — Obtenus par mélange de solutions aqueuses de chromate ou bichromate alcalins, d'un sel soluble de calcium ou de magnésium et d'hexaméthylènetétramine, dans certaines conditions de concentration et de température.

a. Chromate de magnésium et d'hexaméthylènetétramine :

$$[CrO^4Mg]^2,\ 3(CH^2)^6N^4,\ 15H^2O, \qquad PM = 1096,66.$$

Cristaux aciculaires d'un beau jaune citron. Solubles dans l'eau.

Analyse. — Calculé pour 100 : Cr, 9,49; Mg, 4,44; N, 15,31. Trouvé pour 100 : Cr, 9,51; Mg, 4,44; N, 15,54.

b. Bichromate de magnésium et d'hexaméthylènetétramine :

$$Cr^2O^7Mg,\ 2(CH^2)^6N^4,\ 5H^2O, \qquad PM = 610,34.$$

Longs cristaux aciculaires, rouge grenat à reflets mordorés. Propriétés voisines des précédentes. Altérables à la longue sous l'influence de l'air et de la lumière.

Analyse. — Calculé pour 100 : Cr, 17,04; Mg, 3,98; N, 18,35. Trouvé pour 100 : Cr, 16,99; Mg, 3,92; N, 18,06.

c. Bichromate de calcium et d'hexaméthylènetétramine :

$$Cr^2O^7Ca,\ 2(CH^2)^6N^4,\ 7H^2O, \qquad PM = 652,10.$$

Gros cristaux aciculaires, rouge brique. Mêmes propriétés. Partiellement décomposés par l'eau bouillante.

Analyse. — Calculé pour 100 : Cr, 15,95; Ca, 6,15; N, 17,17. Trouvé pour 100 : Cr, 15,73; Ca, 6,13; N, 17,33.

2° Ferricyanure et ferrocyanure. — Le mélange direct de solutions aqueuses de ferricyanure ou de ferrocyanure alcalins, d'un sel de calcium ou de magnésium et d'hexaméthylènetétramine, conduit aux combinaisons calciques ou magnésiennes déjà décrites par Barbieri [1] : $Fe(CN)^6CaK, 2(CH^2)^6N^4 6H^2O$, $Fe(CN)^6CaK^2, (CH^2)^6N^4, 6H^2O$, etc.

Les combinaisons que nous avons obtenues sont mixtes, à la fois calciques et magnésiennes. On ne peut les préparer qu'à partir des complexes calciques de Barbieri.

a. Ferricyanure de magnésium, calcium et hexaméthylènetétramine :

$$[Fe(CN)^6]^2 Mg^2Ca, 4(CH^2)^6N^4, 24H^2O. \qquad PM = 1504,40.$$

Poudre microcristalline jaune. Assez soluble dans l'eau. Pratiquement insoluble dans les solutions concentrées d'hexaméthylènetétramine.

Analyse. — Calculé pour 100 : Fe, 7,42; Mg, 3,23; Ca, 2,66; N, 26,05. Trouvé pour 100 : Fe, 7,54; Mg, 3,26; Ca, 2,59; N, 25,70.

b. Ferrocyanure triple de magnésium, calcium et hexaméthylènetétramine :

$$[Fe(CN)^6 MgCa]^3 4(CH^2)^6N^4, 40H^2O. \qquad PM = 2108,72.$$

Poudre microcristalline très faiblement colorée en jaune. Altérable à l'air et à la lumière en se colorant en jaune franc. Assez soluble dans l'eau. Pratiquement insoluble dans les solutions concentrées d'hexaméthylènetétramine.

Analyse. — Calculé pour 100 : Fe, 7,94; Mg, 3,51; Ca, 5,70; N, 22,57. Trouvé pour 100 : Fe, 8,08; Mg, 3,44; Ca, 5,41; N, 22,61.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la caractérisation des acides gras élevés sous forme de mono-uréides.* Note de M. **Nils Stendal**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Au cours d'un travail sur la matière grasse du bacille tuberculeux, j'ai été amené à préparer un certain nombre de dérivés d'acides gras afin de les caractériser.

Les dérivés azotés sont à cet égard particulièrement intéressants. Ils cristallisent souvent bien, et un simple dosage d'azote par la méthode de Dumas permet d'établir le poids moléculaire avec une grande précision.

Les amides simples ou substituées préparées en passant par les chlorures d'acides ont l'inconvénient d'être difficilement saponifiables, et le rendement dépasse rarement 50 pour 100.

---

(1) *Gazz. Chim. ital.*, 60, 1930, p. 229-243.

Or le rendement et la possibilité de récupération de l'acide sont à prendre en considération dans de nombreux cas, surtout lorsque la matière première est rare.

J'ai alors cherché à obtenir les uréides des acides gras supérieurs qui, à de rares exceptions près (¹), n'avaient pas encore été préparés. La méthode classique consistant à faire agir à chaud le chlorure d'acide sur l'urée a vite été abandonnée. Les rendements sont en effet mauvais, particulièrement dans le cas des acides liquides, et les uréides d'acides-alcool sont inaccessibles par ce procédé.

M'inspirant de la préparation des barbituriques et de composés voisins, j'ai essayé de condenser les esters éthyliques avec l'urée en présence d'éthylate de sodium et d'alcool absolu.

A chaud la réaction donne de mauvais résultats : on obtient, à côté de l'uréide, une forte quantité d'amide, une partie de l'urée se transformant en isocyanate avec mise en liberté d'ammoniaque.

A froid il ne se forme plus d'amide, et, si l'alcool est bien absolu et l'éthylate de sodium pur, on obtient uniquement l'uréide plus ou moins souillé d'ester éthylique n'ayant pas réagi. Pour avoir un bon rendement, il faut opérer en présence d'une solution alcoolique concentrée d'éthylate de sodium. Dans le but d'éviter la cristallisation de l'éthylate et permettre plus aisément la dissolution de l'urée, j'avais ajouté une certaine quantité de *pyridine anhydre*. Il m'est alors apparu que cette substance agissait comme un catalyseur, ainsi que le montre l'expérience suivante :

On fait dissoudre $0^g,60$ d'urée finement pulvérisée dans un mélange de 15^{cm^3} d'éthylate de sodium alcoolique à 8 pour 100 de sodium et de 15^{cm^3} de pyridine, puis on ajoute 2^g de stéarate d'éthyle. Dans une deuxième expérience, les 15^{cm^3} de pyridine sont remplacés par 15^{cm^3} d'alcool absolu.

Après 12 heures de contact, on verse dans de l'eau contenant un léger excès d'acide acétique. Dans le premier cas, on obtient un précipité blanc, pulvérulent qui, recueilli sur un filtre plissé, lavé à l'eau et séché dans le vide, donne, par cristallisation dans l'alcool, 58 pour 100 d'uréide. Par contre, la réaction effectuée sans pyridine n'en donne qu'une trace, le précipité obtenu étant presque uniquement constitué par du stéarate d'éthyle non attaqué.

Cette action de la pyridine a été vérifiée dans plusieurs cas et apparaît comme générale.

(¹) M. Tiffeneau et A. Ardely, *Bull. Sc. Pharm.*, **28**, 1921, p. 155-160.

En augmentant la concentration en éthylate de sodium ainsi que le temps de la réaction, le rendement atteint 90 pour 100 par rapport à l'ester éthylique. L'expérience est conduite de la façon suivante pour la préparation du mono-uréide octodécanoïque (stéarique) : $C^{19}H^{38}O^{2}N^{2}$.

Technique. — A 22^{cm^3} d'une solution d'éthylate de sodium alcoolique à 25 pour 100 on ajoute 7^{cm^3} de pyridine, $1^g,20$ d'urée sèche très finement pulvérisée et, après dissolution de l'urée, 4^g de stéarate d'éthyle (¹). Après 24 heures, le mélange, versé dans de l'eau acétique, donne un précipité pulvérulent qui est lavé à l'eau et séché dans le vide. Le produit sec, repris par l'alcool chaud, donne après refroidissement $3^g,70$ d'uréide stéarique. Les eaux mères, concentrées à faible volume, puis abandonnées à l'évaporation, donnent de très beaux cristaux de stéarate d'éthyle fondant à 35°.

L'uréide ainsi obtenu est formé de lamelles allongées fondant à + 176°,8, presque insolubles dans l'alcool froid, peu solubles à chaud, plus solubles dans la pyridine.

Analyse. — Substance : $4^{mg},03$; CO^2, $10^{mg},49$; H^2O, $4^{mg},26$. Substance : $4^{mg},525$; N, à 709^{mm} et à 18°, $0^{cm^3},3631$. Calculé pour $C^{19}H^{38}O^{2}N^{2}$: C, 69,85 %; H, 11,77 %; N, 8,58 %. Trouvé : C, 70,79 %; H, 11,85 %; N, 8,59 %.

L'uréide docosénoïque 13.14 (érucique) préparé de la même façon cristallise de l'alcool en aiguilles groupées fondant à + 161°,5.

Analyse. — Substance, $4^{mg},07$; CO^2, $10^{mg},88$; H^2O, $4^{mg}23$. Substance : $4^{mg}58$; N à 709^{mm} et à 18°, $0^{cm^3},3141$. Calculé pour $C^{23}H^{44}O^{2}N^{2}$: C, 72,55 %; H, 11,68 %; N, 7,36 %. Trouvé : C, 72,29 %; H, 11,65 %; N, 7,35 %.

Nous avons préparé de la même façon les mono-uréides : octanoïque (caprylique), P. F. + 191°,3; décanoïque (caprique), P. F. + 187°; eicosanoïque (arachidique), P. F. + 172°; oléique, P. F. + 161° et undécénoïque, P. F. + 175°.

Ces dérivés se saponifient très facilement par chauffage avec la potasse alcoolique à 10 pour 100. La réaction est finie en 5 à 6 minutes, aussitôt après dissolution de l'uréide.

En résumé, nous avons établi une technique de préparation des mono-uréides d'acides gras supérieurs. Ces dérivés sont intéressants du fait de leur forte teneur en azote permettant de fixer leur poids moléculaire par dosage de cet élément, et ils permettent une récupération facile et quantitative de l'acide gras mis en œuvre.

(¹) Préparé suivant la méthode de Haller (*Comptes rendus*, **143**, 1906, p. 657).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les sels alcalins de l'orthooxyquinoléine.* Note de MM. **Pierre Süe** et **Georges Wétroff**, présentée par M. C. Matignon.

L'orthooxyquinoléine a la propriété de former de nombreux composés insolubles, couramment utilisés en analyse. Nous en avons fait usage récemment [1] pour doser le niobium, et dans le but de l'utiliser éventuellement pour l'analyse des métaux alcalins, nous avons préparé les sels non isolés de lithium, de sodium, de potassium et d'ammonium.

Sel de lithium. — Ce sel s'obtient très facilement en mélangeant une solution saturée et chaude d'orthooxyquinoléine dans la potasse avec un sel de lithium; le composé est jaune pâle et microcristallin. Les meilleures proportions pour la préparation sont : une molécule d'orthooxyquinoléine, une molécule de chlorure de lithium et deux molécules de potasse. La précipitation à partir d'une solution d'orthooxyquinoléine dans l'ammoniaque donne une quantité de sel plus faible.

On purifie le produit par lavage avec un peu d'eau et cristallisation dans l'alcool, on termine par un essorage suivi d'un dernier lavage à l'éther. Il éprouve une légère décomposition à partir de 125°, aussi le produit utilisé pour l'analyse fut séché à 100° jusqu'à poids constant.

Le sel obtenu est rapidement soluble à froid dans l'eau, l'acide chlorhydrique dilué (1/20e), l'acide sulfurique (1/10e), l'ammoniaque, la potasse, l'alcool, l'acétone et l'alcool amylique. L'éther, le chloroforme, le benzène et le toluène ne le dissolvent pas.

Pour son analyse nous avons dosé le lithium à l'état de sulfate et l'orthooxyquinoléine suivant la méthode habituelle [2], qui a donné :

Lithium pour 100 : 4,4 et 4,45; orthooxyquinoléine pour 100, 94,9 et 94,2; calculé pour C^9H^6ONLi : 4,6; 95,4.

La détermination du métal alcalin a été effectuée également par un dosage acidimétrique en retour, ce procédé rapide est presque aussi précis que le dosage pondéral. Pour une molécule d'orthooxyquinoléine on trouve dans deux essais 0,8 molécule et 0,9 molécule de lithium.

Ces résultats s'accordent avec la formule C^9H^6ONLi.

Sel de sodium. — Pour le préparer on dissout simplement à chaud l'ortho-

---

(1) Pierre Süe, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1022.

(2) Berg, *Pharmaz. Zeit.*, 71, 1927, p. 1542, et 74, 1924, p. 1364.

oxyquinoléine dans la soude, il se forme par refroidissement des cristaux jaune vert à aspect soyeux.

Pour une molécule d'orthooxyquinoléine on emploie environ 2,5 molécules de soude. Cet excès est nécessaire car le sel est beaucoup moins soluble dans une solution fortement alcaline.

Après purification dans l'alcool, il a donné à l'analyse :

Sodium pour 100 : 14,9, 14,8, 14,75; orthooxyquinoléine pour 100 : 83,7 et 83; calculé pour C^9H^6ONNa : 13,77; 86,23.

Les résultats un peu faibles pour l'orthooxyquinoléine paraissent dus à une légère décomposition du produit qui rougit superficiellement.

Les analyses correspondent sensiblement à la formule C^9H^6ONNa.

Ce sel est rapidement soluble à froid dans l'eau, l'ammoniaque concentrée, la soude diluée (1/20), l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'alcool et dans l'alcool amylique à chaud. Il est insoluble dans l'alcool concentré, l'éther, le chloroforme, le benzène et le toluène.

Sel de potassium. — La préparation est identique à celle du composé sodique et il se forme de beaux cristaux soyeux jaune blanchâtre, il faut employer 5 molécules de potasse pour une molécule d'orthooxyquinoléine.

Ce sel se décompose par séchage même à 50°, et en même temps passe du jaune pâle au gris foncé. L'analyse par la méthode volumétrique nous a donné les nombres suivants de molécules de potassium pour une molécule d'orthooxyquinoléine : 1,8, 1,9 et 1,7. A une molécule d'orthooxyquinoléine correspond donc deux molécules de potassium. La formule du composé peut être représentée par $C^9H^6ONK + KOH$, en ne tenant pas compte de l'eau.

Sel d'ammonium. — Un courant de gaz ammoniac produit dans une solution acétonique d'orthooxyquinoléine presque aussitôt l'apparition d'un corps jaune citron cristallisé, qu'on purifie par un lavage à l'acétone. Ce corps est extrêmement instable. Le dosage volumétrique de l'ammonium et de l'orthooxyquinoléine donne pour une molécule d'orthooxyquinoléine 1,94 molécule d'ammonium; le produit étalé pendant 3 minutes sur un verre de montre ne contient plus que 0,53 molécule d'ammonium; après 3 heures d'exposition à l'air, l'ammoniac a complètement disparu.

Le sel correspond donc à deux molécules d'ammonium pour une molécule d'orthooxyquinoléine. La formule probable qui traduit le plus simplement ce rapport est : $C^9H^6ONNH^4 + NH^3$.

En résumé, nous avons préparé quatre sels alcalins de l'orthooxyquinoléine. Ceux de lithium et de sodium sont stables, celui de potassium l'est

déjà beaucoup moins; quant au dérivé ammonique, il est particulièrement instable et se décompose immédiatement à l'air.

Tous ces composés, très bien cristallisés, sont trop solubles pour pouvoir être utilisés en analyse.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Absorption dans l'ultraviolet de quelques acides β-arylacryliques et de leurs dérivés.* Note [1] de Mlle **R. Mendes da Costa**, présentée par M. Delépine.

Afin d'apporter une contribution à l'étude des relations entre l'absorption et la réactivité chimique des molécules, j'ai préparé à l'état aussi pur que possible un certain nombre d'acides, amides, nitriles, éther-sels, β-anisyl- et β-pipéronylacryliques et de leurs dérivés α- et β-méthylés sur la chaîne.

Une étude semblable avait déjà été effectuée par Mme Ramart-Lucas et M. Trivédi [2] dans la série β-phénylacrylique. Ces auteurs ont constaté que l'introduction sur la chaîne de groupes méthyles, pourtant incolores dans l'ultraviolet moyen et n'ayant qu'une faible activité chimique, change à la fois la couleur de la molécule et la réactivité des fonctions acide, éther-sel, amide, nitrile.

Ceci ce conçoit aisément si l'on considère que la couleur d'une molécule possédant plusieurs chromophores liés directement A, B, C, D dépend à la fois de la nature de ce chromophore et de leur influence mutuelle. En sorte que si l'on modifie l'un d'eux, A par exemple, en le transformant en A′, l'influence mutuelle de A′ et B étant différente de celle de A et B, les couleurs des deux molécules seront différentes ainsi que la réactivité chimique de leurs groupements fonctionnels.

Dans la figure 1 j'ai tracé les courbes d'absorption des acides : β-anisylacrylique (courbe 1), α-méthyl-β-anisylacrylique (courbe 2), β-méthyl-β-anisylacrylique (courbe 3), α, β-diméthyl-β-anisylacrylique (courbe 4), et dans la figure 2 celles des acides β-pipéronylacrylique (courbe 1), α-méthyl-β-pipéronylacrylique (courbe 2), β-méthyl-β-pipéronylacrylique (courbe 3), α, β-diméthyl-β-pipéronylacrylique (courbe 4).

L'examen des deux figures montre qu'en passant d'un acide donné à chaîne linéaire à l'acide méthylé en α vis-à-vis du carboxyle, puis à l'acide

---

(1) Séance du 29 mai 1933.

(2) *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 783 ; *Bull. Soc. chim.*, 4e série, 53, 1933, p. 178.

β-méthylé et enfin à l'acide diméthylé, les courbes se déplacent vers l'ultraviolet et l'intensité d'absorption des bandes diminue.

D'autre part, en étudiant systématiquement l'absorption des acides, amides, éthers éthyliques, j'ai constaté que la nature du groupement fonctionnel changeait peu le spectre d'absorption dans le cas des chaînes

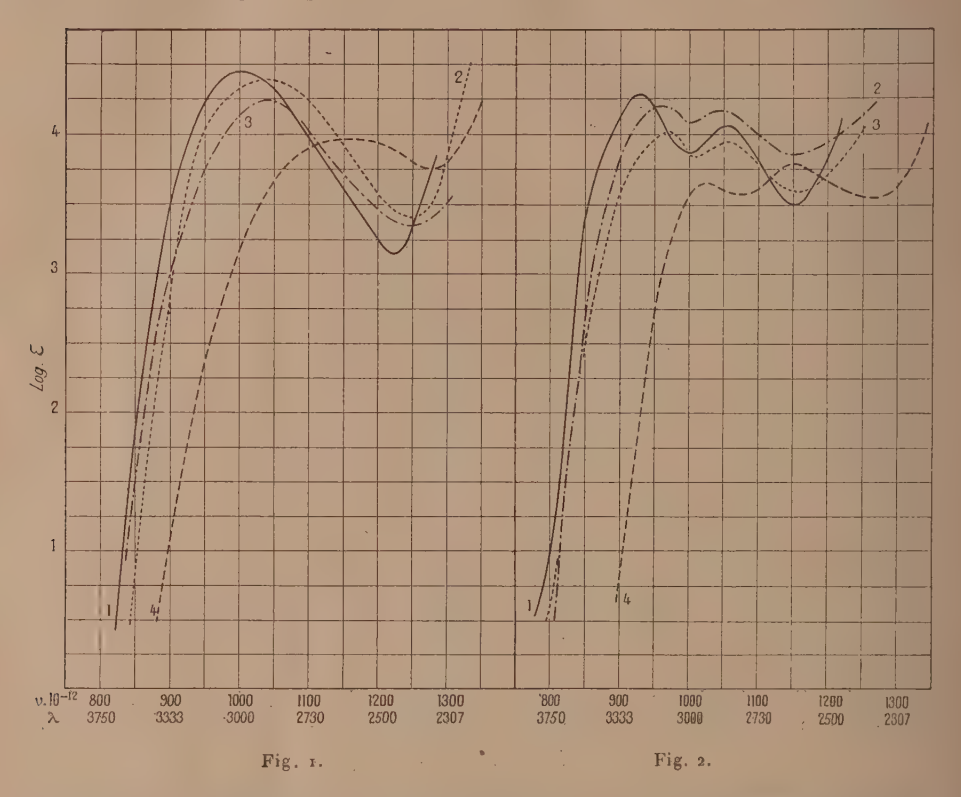


Fig. 1. Fig. 2.

linéaires ou β substituées. Au contraire, dans le cas des chaînes substituées en α, les amides sont sensiblement plus transparentes que les acides.

J'ai obtenu les éthers non substitués et α substitués en utilisant la réaction de Claisen, modifiée par Reychler (¹) qui consiste à condenser à froid les aldéhydes ArCHO($Ar = CH^3O.C^6H^4$— ou $CH^2O^2.C^6H^3$—) avec $R.CH^2.CO^2C^2H^5$($R = H$ ou CH^3) par le sodium en grains. Les rendements étaient de 65 pour 100 pour l'éther α-méthyl-β-anisylacrylique et de 55 pour 100 pour l'éther α-méthyl-β-pipéronylacrylique.

(¹) *Bull. Soc. chim.*, 3ᵉ série, **17**, 1897, p. 510.

La synthèse des éthers β-méthylés et α.β-diméthylés a été faite par la méthode de Reformatski décrite par Lindenbaum [1].

Les rendements ont été de 70 pour 100 environ pour l'éther α.β-diméthyl-β-anisylacrylique (Éb. 169°-170° sous 13^{mm}) et l'éther β-méthyl-β-pipéronylacrylique (Éb. 188° sous 13^{mm}), et 60 pour 100 environ pour l'éther α.β-diméthyl-β-pipérocylacrylique (Éb. 180° sous 13^{mm}).

L'acétopipérone utilisée dans ces synthèses a été préparée par l'action du nitrile pipéronylique sur l'iodure de méthylmagnésium (rendement 53 pour 100).

J'ai préparé les acides par saponification des éther-sels et les amides par l'action de l'ammoniaque sur les chlorures d'acides.

Au cours de ce travail j'ai préparé les corps suivants, qui n'avaient pas encore été signalés à ma connaissance :

L'acide α-β-diméthyl-β-anisylacrylique cristallisé dans l'eau, fond à 112°-113° ; l'acide β-méthyl-β-pipéronylacrylique fond à 163°, son éther éthylique (Éb. 188°-189° sous 13^{mm}) fond à 50°-51°, son amide fond à 122°; l'acide α-β-diméthyl-β-pipéronylacrylique fond à 117°-118°; l'amide α-méthyl-β-anisylacrylique fond à 160°; l'amide β-méthyl-β-anisylacrylique fond à 145°; l'amide α-méthyl-β-pipéronylacrylique fond à 157°; le nitrile β-pipéronylacrylique fond à 88°.

LITHOLOGIE. — *Premiers résultats d'une étude sur l'altération de surface de la craie. Le mécanisme de l'altération.* Note [2] de M. **B. Brajnikov.**

Les recherches faites sur la pénétration de l'eau au travers les masses crayeuses ont montré que la percolation (circulation au travers des fissures) l'emporte de beaucoup sur la perméabilité en petit (imbibition par capillarité); ce dernier mode de propagation est même considéré comme négligeable dans le débit global des eaux souterraines de la craie [3].

Quelle que soit son origine, la fissuration des couches crayeuses est, d'une manière générale, très avancée et souvent même, lorsque la craie paraît compacte, une étude minutieuse révèle la présence de fissures très nombreuses, quoique extrêmement fines.

---

(1) Lindenbaum, *Ber. deut. chem. Ges.*, 50, 1917, p. 1273.

(2) Séance du 29 mai 1933.

(3) E.-A. Martel, *Nouveau Traité des Eaux souterraines*, Paris, 1921.

Il en résulte, sous un climat favorable, et dans le cas où la craie n'est pas recouverte d'une couche imperméable, que l'infiltration des eaux superficielles dans cette roche peut être importante par son volume et par sa vitesse.

Certains auteurs, comme G. P. Merrill [1], considèrent que, dans les roches calcaires, la corrosion chimique prédomine presque invariablement sur l'érosion mécanique. D'autres, par contre, comme E. A. Martel [2], n'admettent cette manière de voir que pour le début du phénomène d'altération, sauf quelques cas exceptionnels; pour eux, l'érosion mécanique, peu importante au commencement, l'emporte rapidement sur la corrosion chimique. Cependant, dans le cas particulier de la craie, le phénomène est compliqué par une propriété inhérente à cette roche, celle de se délayer dans l'eau.

En effet, il est facile de constater, dans la nature comme au laboratoire, que lorsque la craie, et particulièrement la craie blanche du Sénonien, est mise en contact avec de l'eau, la surface mouillée donne naissance très rapidement à une couche de pâte crayeuse qui, si le liquide est abondant, se transforme en une sorte de « lait de chaux ». La boue ainsi formée tend à occuper les creux et les vides de la surface attaquée; s'il y a dessiccation, cette boue donne souvent naissance à une croûte continue et uniforme. Par contre, si des venues d'eau sont suffisantes, cette pâte est diluée et entraînée dans les parties plus profondes de la roche, grâce aux fissures multiples. Ce phénomène de délayage a comme effet d'isoler de petits blocs de craie, prédessinés par la fissuration. Il prépare ainsi toute la marche consécutive de l'altération. Toutefois ce morcellement ne se fait sentir que sur de faibles profondeurs : ce n'est en général qu'un phénomène de surface.

En même temps, mais avec une vitesse beaucoup moindre, s'exerce l'action chimique corrosive de l'eau sur la roche. Les eaux superficielles, toujours plus ou moins chargées d'acide carbonique, transforment le carbonate de chaux en bicarbonate qui est, en tout ou partie, entraîné par les eaux de percolation.

Ici, comme dans le cas précédent, l'attaque par l'eau se manifeste sur les petits blocs, plus ou moins dégagés, de craie, en partant des parois des fissures. La dissolution arrondit et réduit progressivement ces blocs, de la périphérie vers le centre, jusqu'à disparition complète. Mais pendant toute

---

(1) *Rocks, Rock-Weathering and Soils*, Macmillan and C°, 1906.

(2) *Loc. cit.*

la durée du phénomène, la craie à l'intérieur de chaque bloc reste fraîche et intacte, ce qui paraît démontrer le rôle insignifiant de la porosité dans la marche de l'altération. Le résultat de l'attaque chimique est la formation d'un « sable crayeux », d'abord plus ou moins grossier, puis de plus en plus fin, et finalement la disparition complète du carbonate de chaux.

Les parties insolubles de la craie, ainsi que les matières étrangères provenant des couches superposées ou apportées sur la surface en voie d'altération par les différents agents météoriques, sont entraînées avec la boue crayeuse par les eaux percolantes à travers le « sable crayeux » et dans les fissures, qu'elles remplissent. S'il y a défaut d'eau, cet entraînement, ainsi que la dissolution, sont faibles et la boue, qui a imbibé les « sables » et la roche ameublie de la zone d'altération, tend à les recimenter et les transformer en « brèches crayeuses ». Ce phénomène de reconsolidation est accompagné de la recristallisation du carbonate de calcium en plages de calcite.

Les matières insolubles subissent, dans les fissures de la roche, un classement plus ou moins grossier en fonction de la largeur des méats et essentiellement de la vitesse de percolation. Toutefois les éléments les plus fins, notamment les éléments colloïdaux, se retrouvent à des distances considérables en profondeur dans les fissures extrêmement fines de la roche tout à fait fraîche.

GÉOLOGIE. — *Sur les grès quaternaires de l'Attique.* Note (¹) de M. G. Mistardis, présentée par M. Ch. Jacob.

Sur la côte Sud-Est de l'Attique, on a signalé des lambeaux de grès superficiels et récents, en plaques peu épaisses, de quelques décimètres à 8^m, étalés souvent au fond des vallées, mais atteignant parfois des altitudes de 100^m et plus. Lepsius y voyait la trace d'anciens rivages quaternaires, opinion discutée par Mitzopoulos.

Nous avons relevé, à l'échelle du 1/25000e, toutes les plaques de grès observables, cherché à établir leurs rapports avec les autres formations quaternaires, et étudié enfin leur structure et leur faune.

L'esquisse schématique ci-après, qui résume nos levés détaillés, montre

(¹) Séance du 6 juin 1933.

l'existence de trois groupes de lambeaux, dont le plus important est le groupe méridional, montant jusqu'à l'altitude 150m.

Les éléments constituants des grès sont : 1° des grains de quartz, accompagnés de tourmaline, de zircon, etc., comme sur les plages actuelles du Sud-Est de l'Attique, grains enveloppés de calcaire jusqu'à donner une structure oolitique; 2° des parcelles de mica plus ou moins abondantes; 3° des graviers et cailloux roulés, apparaissant seulement dans les lambeaux des pentes; 4° des fragments de coquilles calcaires, la plupart d'origine marine, où Lepsius avait reconnu des débris de *Pecten*, de *Cardium* et de *Cerithium* interminables et où nous avons identifié, près de Dascalio, *Bittium lacteum*, espèce abondante actuellement sur le littoral, avec des morceaux de Gastéropodes terrestres (*Helix*, *Bulimus*, etc.); 6° un ciment calcaire parfois si abondant que les grains ne se touchent plus.



Extension des grès quaternaires du Sud-Est de l'Attique.
Échelle approximative 1/350000.

1. Grès.
2. Dunes.
3. Plages cimentées.
4. Falaises.
5. Littoral à la fin du Quaternaire.

Abréviations : S, Cap Sunium : Ch, Baie du Chantier; L, Laurium; T, Baie de Thoriko; FL, Franco Limani; TL, Turco Limani; D, Dascalio; KT, Baie de Kaki Thalassa; PR, Rade de Porto Raphti; P, Presqu'île de Perati; V, Baie de Vraona; MN, Makronissos.

Les rapports stratigraphiques des grès avec les autres formations quaternaires s'établissent ainsi qu'il suit : 1° A la base, on a des *conglomérats* peu cohérents, constitués de cailloux généralement peu roulés, formation indi-

quant un climat à saison sèche avec des pluies torrentielles alternantes. 2° Vient ensuite une *terre rouge argileuse*, épaisse de $0^m,50$ à 2^m, paraissant d'origine éolienne et traduisant un climat plus sec, voisin du climat actuel. 3° Enfin dans les vallées intérieures, des *poudingues* peu épais, aux matériaux plus roulés que ceux des conglomérats de base, se sont déposés sous un climat à précipitations abondantes et correspondant à la dernière phase glaciaire des hautes montagnes de Grèce. Vers la côte, ces poudingues sont remplacés par nos *grès*, souvent divisés en deux couches par un horizon argileux, la couche inférieure étant moins argileuse et plus caillouteuse, la couche supérieure plus riche en grains de quartz et plus consolidée.

De ces observations nous croyons pouvoir conclure :

1° Que les grès sont une formation quaternaire récente, qui ne doit en tout cas pas remonter au delà de la fin de la dernière période glaciaire. En tenant compte du fait que les dunes récentes du Sud-Est de l'Attique contiennent dans leur partie supérieure des ponces de la grande éruption de Santorin daté du troisième millénaire, matériel inconnu à leur base ainsi que dans nos grès, on obtient vers le haut un terme limite. Ce qu'on peut déterminer de la faune s'accorde avec un âge quaternaire récent.

2° L'origine des grès doit être cherchée dans des dunes de plages formées sur la côte Est de l'Attique aux dépens de roches cristallines, ce qui explique leur absence sur la côte occidentale en majorité calcaire. La mise en place sur les hauteurs à plus de 100^m est due aux vents violents d'Est et Nord-Est, qui ne sont pas rares actuellement et pouvaient être plus forts encore au Quaternaire. Ceci s'accorde avec l'absence de grès sur la côte occidentale de l'Attique, même là où elle n'est pas calcaire, et est confirmé par nos observations dans l'île d'Égine et plusieurs Cyclades où nous n'avons trouvé les grès que du côté où les vents dominants pouvaient pousser vers l'intérieur les sables dérivés des roches cristallines. Après la mise en place des sables sur les hauteurs, le ruissellement en a entraîné la plus grande partie, les mélangeant sur les pentes avec des graviers et les déposant çà et là au fond des vallées ; la consolidation par cimentation calcaire a préservé bien des lambeaux.

3° De la position des grès on ne saurait donc conclure à des rivages élevés. Par contre, il faut supposer une ligne littorale plus basse. En effet, ce n'est pas en arrière des plages actuelles que s'observent la plupart des lambeaux de grès, mais bien en arrière de falaises. Le littoral d'où sont partis les sables devait donc se trouver à plusieurs kilomètres à l'Est du littoral actuel et à quelques dizaines de mètres plus bas, impli-

quant la jonction de l'Attique avec plusieurs îles. Les falaises produites par l'érosion de la mer en transgression assaillent parfois les grès. D'autre part, des plaques de grès résultant de la consolidation des sables entraînés par le ruissellement au fond des vallées se trouvent parfois plonger dans la mer (Dascalo, baie des Chantiers, etc.).

GÉOLOGIE. — *Sur les environs d'Ampus (Var).* Note de M. **Albert de Lapparent**, présentée par M. Ch. Jacob.

L'étude détaillée des dépôts tertiaires d'Ampus (Var) me conduit à une interprétation plus complète des accidents tectoniques successifs de cette région compliquée. Les argiles rouges et les sables feldspathiques et micacés bleutés d'Ampus se raccordent, par le synclinal faillé de Vérignon, avec les dépôts analogues de Bauduen, dont j'ai pu montrer l'âge éocène inférieur, du Vitrollien au Sparnacien [1]. Dans une série de courses récentes, parmi lesquelles se place une journée complète que M. A. Lanquine m'a consacrée, l'âge des diverses formations jurassiques a pu être précisé, et nous nous trouvons pleinement d'accord sur l'interprétation tectonique des environs d'Ampus.

Sur les bords du Plan de Taruby [2], on voit les argiles éocènes reposer sur leur substratum jurassique. Dans les environs du village d'Ampus, l'Éocène se trouve conservé dans un bassin d'effondrement : la flexure des calcaires portlandiens, accentuée par faille, est bien visible au pont de Ratton, et, au Sud, sur la route de Draguignan; près de Rigaud, cependant, au Sud-Est du bassin, la faille s'atténue, et le Tertiaire repose sur le Jurassique supérieur, localement recouvert de bauxite. Entre la route de Draguignan et celle de Tourtour, les argiles bariolées de la Combe de Magne sont limitées par une cassure, sauf au Sud où les calcaires jurassiques plongent sous le Tertiaire.

Au Sud de cet ensemble jurassique et tertiaire, un pli couché amène en recouvrement des niveaux moins récents. Une coupe Nord-Sud par le bord méridional du bassin d'Ampus montre successivement : 1° des argiles éocènes butant par faille contre les calcaires blancs; 2° ces calcaires portlandiens à pendage Nord; 3° une faille inclinée au Sud, avec une zone broyée; 4° ensuite, affectées d'un pendage Sud, les dolomies du Callovien du Bathonien et du Bajocien; puis les calcaires du Rhétien très écrasés; 5° des cargneules et des marnes du Trias supérieur; 6° de nouveau des calcaires du Rhétien à *Avicula contorta* Portl. et *Cardita austriaca* Hau. en bancs

(1) *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, n° 3, 1933, p. 26.

(2) Suivre sur la Feuille de Draguignan au 1/80000e.

subhorizontaux; ils supportent une grande épaisseur de dolomies jurassiques. On a donc un anticlinal fortement déversé au Nord-Est, à noyau triasique, à flanc inverse partiellement conservé, et dont le flanc normal constitue le versant Nord du Puy de la Sigue. En suivant le contact vers le Nord-Ouest, on voit disparaître successivement les termes du flanc inverse, puis le Trias et le Rhétien, et le pli se termine dans l'anticlinal qui sépare Marcoux de la route de Vérignon. Au Sud-Est également, l'accident est enraciné au delà d'Aby; il se résout là en une simple cassure dans les calcaires portlandiens.

Cinq lambeaux de recouvrement attestent l'extension du chevauchement vers le Nord-Est. Les deux plus importants reposent sur les couches éocènes du bassin d'Ampus; le témoin oriental est formé de Rhétien superposé à des calcaires blancs écrasés; le village est bâti sur le second, constitué par des dolomies extrêmement broyées. Au Nord de Rigaud, des marnes jaunâtres du Rhétien reposent sur le bord des calcaires portlandiens autochtones. Au Nord de le Ruis (route de Tourtour), l'affleurement d'argiles bariolées le plus proche du contact anormal supporte des calcaires du Rhétien à *Avicula contorta;* l'autre affleurement, situé plus au Nord, montre, sur les sables tertiaires, un lambeau de dolomies bathoniennes. Ces deux derniers témoins dessinent avec ceux d'Ampus et de Rigaud un alignement Sud-Est-Nord-Ouest parallèle à l'axe du pli, et ils sont des restes de flanc inverse. L'amplitude visible du chevauchement atteindrait 2^{km}.

Au Nord, de Marcoux aux Claux, le Jurassique supérieur est incliné au Sud et au Sud-Ouest; à partir de la Treille, le pendage s'accentue beaucoup et un anticlinal se dessine qui ne tarde pas à faire chevaucher vers le Sud des dolomies à pendage Nord, à Mourjaï. Le contact anormal se poursuit à l'Est durant 7^{km}, mais l'accident se termine au Château de la Garde.

Après le dépôt des couches de l'Éocène inférieur, les environs d'Ampus auraient donc été affectés par trois séries d'accidents :

1° Des *failles périphériques* dans les calcaires portlandiens, déterminant les bassins d'effondrement d'Ampus et de la Combe de Magne; ces cassures seraient contemporaines des plissements provençaux dont elles sont sans doute une conséquence;

2° Le *pli du Puy de la Sigue*, couché *vers le Nord-Est*, long de 9^{km}, enraciné à ses deux extrémités Nord-Ouest et Sud-Est, à flanc inverse partiellement conservé, et détachant à l'avant cinq lambeaux de recouvrement. Il s'agit là d'un pli provençal à rapprocher des plis couchés de Fox-Amphoux et de Quinson-Montmeyan.

3° L'*anticlinal de Mourjaï*, qui se déverse par contre *au Sud-Ouest*. L'absence de dépôts postérieurs à l'Éocène ne permet pas de le dater stratigraphiquement; cependant, tout m'incline à le comparer aux plis alpins d'Aups et de Bauduen, l'un et l'autre enracinés et déversés au Sud-Ouest.

Les apparences avaient pu suggérer que l'Éocène se trouvait en fenêtre

sous une nappe provençale ([1]); mais l'étude minutieuse des affleurements tertiaires et des extrémités des plis me permet d'établir avec certitude ([2]) *qu'il n'y a pas de fenêtre à Ampus*. Remplaçant « une seule grande nappe qui dépasse la limite Nord de la feuille de Draguignan », on est en présence : d'une part, de *bassins d'effondrement*, ou même de *repos normal de l'Éocène sur le Jurassique;* d'autre part, de *deux plis couchés l'un vers l'autre* et qui ne seraient pas de même âge. Dans cette région, en effet, les plissements alpins ont rencontré en sens opposé des plis provençaux antérieurs, sans qu'il y ait d'ailleurs de limite nette entre les deux domaines.

MÉTÉOROLOGIE. — *Nuages dans la stratosphère.*
Note de M. Carl Störmer.

La Norvège méridionale possédant une série de stations reliées par téléphone et munies d'appareils spéciaux pour photographier l'aurore boréale, nous avons réussi à obtenir non seulement des milliers de photographies d'aurore, mais encore plusieurs centaines de photographies des nuages les plus remarquables situés dans la stratosphère. Il y en a de deux sortes essentiellement différentes : les uns des nuages nocturnes lumineux se trouvant à environ 82^{km} de hauteur et les autres de beaux nuages nacrés situés de 20 à 30^{km} au-dessus du sol.

L'année 1932 fut particulièrement riche en nuages stratosphériques semblables et nous avons réussi à obtenir des séries importantes de photographies prises de plusieurs stations à la fois, de telle sorte qu'on obtient une détermination exacte de leur hauteur et de leur vitesse.

La première sorte de nuages, les nuages noctures lumineux, mesurés pour la première fois par Jesse de 1885 à 1891, furent observés en Norvège le 10 et le 24 juillet 1932 et il fut pris une série de déterminations de leur hauteur. Nous extrayons d'un rapport qui paraîtra bientôt dans les *Annales de l'Observatoire d'Oslo*, les résultats suivants :

Comme moyenne des 18 mesures de la hauteur en date du 10 juillet, nous avons trouvé $81^{km},8$; moyenne des 19 mesures le 24 juillet $81^{km},1$; ce qui s'accorde avec la moyenne 82,08 trouvée par Jesse.

([1]) E. Haug et L. Bertrand, *Comptes rendus*, 154, 1912, p. 147.
([2]) Cf. J. Repelin, *Comptes rendus*, 161, 1915, p. 595.

La vitesse des nuages le 10 juillet était d'environ 50^m par seconde, dans la direction Sud-Sud-Ouest.

Quant aux nuages nacrés, auxquels Mohn a consacré un Mémoire important dans le *Meteorologische Zeitschrift* de 1898, ils apparurent plusieurs fois au-dessus de la Scandinavie dans les mois de janvier et février 1932. Le phénomène fut particulièrement remarquable les 29 janvier et 19 février de Oslo et des stations auxiliaires et quelques centaines de photographies furent prises pour en déterminer la hauteur.

Les résultats furent en accord avec nos propres résultats de 1926 et 1929, époque à laquelle nous avions réussi pour la première fois à déterminer la hauteur de ces nuages (voir *Geofysiske Publikationer*, 9, Oslo). En effet ces nuages étaient situés de 20 à 30^{km} d'altitude, surtout de 23 à 29^{km}.

Il est bien remarquable que ces nuages soient, comme l'a déjà remarqué Mohn, en relation avec de fortes dépressions dans l'Europe septentrionale, et qu'ils apparaissent presque exclusivement pendant l'hiver, tandis que les nuages lumineux nocturnes ne peuvent être vus du lieu d'observation seulement pendant l'été.

Pendant la nuit du 19 au 20 février 1932, les nuages nacrés furent éclairés par la Lune et nous observâmes alors dans un nuage assez homogène une partie de couronne autour de la Lune, dont le rayon était si grand qu'on en pouvait conclure que les particules de nuage n'excédaient pas $0^{mm},0025$ de diamètre.

La prochaine fois que ces nuages nacrés se montreront il serait de grande importance de sonder l'atmosphère supérieure à l'aide des ballons munis d'instruments enregistreurs, afin de pouvoir peut-être déterminer la nature de ces nuages remarquables.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Le raffinose dans les céréales.*

Note de MM. **H. Colin** et **H. Belval**, présentée par M. Marin Molliard.

On sait depuis longtemps que les grains d'Orge et de Blé renferment un peu de raffinose; O'Sullivan (¹), puis Schulze et Frankfurt (²) l'ont extrait de la farine d'Orge et des germes de Blé. Ces données anciennes sont hors de conteste; nous avons retiré sans peine des germes de meunerie, par les procédés classiques, le saccharose et le raffinose à l'état cristallisé.

(¹) O'Sullivan, *Journ. of Chem. Soc.*, 49, 1886, p. 58 et 70.
(²) Schulze et Frankfurt, *Ber. Chem. Ges.*, 27, 1894, p. 64.

Le raffinose est localisé dans l'embryon, à l'exclusion de l'albumen et des téguments; on s'en doute rien qu'en examinant, comme l'a fait récemment A. de Cugnac [1], les divers produits de mouture : farines, issues bises et sons. Nos analyses ne laissent subsister aucune incertitude à cet égard. Il n'y a, dans les farines blanches, d'autres glucides solubles et saccharifiables que le sucre de Canne et le fructoside (lévosine) découvert par Tanret [2]. Les germes ne renferment pas de lévosine, mais du saccharose et du raffinose. Le son est particulièrement riche en saccharose, sans lévosine ni raffinose, sinon s'il est souillé de débris de l'amande et du germe. On trouve, par exemple, pour 100 de matière, $[\alpha_1]$ et $[\alpha_2]$ désignant les pouvoirs rotatoires avant et après inversion, T, I, S, R, L, les pourcentages de sucre total, de réducteur, de saccharose, de raffinose et de lévosine :

	$[\alpha_1]$	$[\alpha_2]$ $t° = 16°$.	T.	I.	S.	R.	L.
Farine blanche..........	−12	−50	1,0	0,1	0,2	0	0,6
Germes................	+83	− 4	9,2	0,2	5,2	4,0	0
Son (gros)..............	+52	−19	2,4	0,2	2,0	−	−
Son (fin)...............	+51	−17	2,9	0,2	2,4	−	−

On comprend ainsi pourquoi les extraits alcooliques de grains de Blé sont de moins en moins lévogyres, puis assez fortement dextrogyres, à mesure que le grain grossit et que l'embryon s'organise [3].

Les autres céréales : Seigle, Avoine, Maïs, Sorgho, n'avaient jamais été examinées de ce point de vue. Nous venons de combler cette lacune.

On ne trouve, dans le commerce, ni les germes de Seigle, ni ceux d'Orge et d'Avoine; nous avons dû en préparer nous-mêmes quelques grammes, trop peu pour obtenir le raffinose cristallisé, mais suffisamment pour effectuer sur ces trois sortes de grains des analyses concluantes dont voici le résultat :

---

(1) A. de Cugnac, *Bull. Soc. Bot.*, 79, 1932, p. 231.

(2) Tanret, *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1891, p. 724.

(3) H. Belval, *Rev. Gén. Bot.*, 36, 1924, p. 308.

	$[\alpha]_1$.	$[\alpha]_2$ $t = 16°$.	T.	I.	S.	R.	L.
Seigle germes.......	+78	− 8	8,9	traces	6,2	2,6	0
» albumen.....	−20	−58	1,3	0,16	0,2	0	0,9
Orge germes........	+89	+ 1	8,2	traces	3,3	4,9	0
» albumen......	+10	−30	0,5	0,17	0,2	0	0,1
Avoine germes......	+87	+ 2	1,3	traces	0,6	0,7	0
» albumen....	+57	+19	0,2	traces	0,2	0	0

La présence du raffinose dans les embryons de ces céréales, tout comme dans celui du Blé, ne fait donc aucun doute. La composition glucidique des germes est presque la même pour le Seigle et le Blé. Le raffinose est plus abondant, relativement au saccharose, dans l'embryon d'Orge, dans celui d'Avoine également, mais ici, le sucre total est déficitaire. La teneur élevée de l'albumen du Seigle en lévosine, l'absence presque complète de fructosane dans le grain d'Avoine parfaitement mûr, sont des particularités déjà signalées.

Orge, Blé, Seigle, Avoine, ce sont toutes céréales à lévosine. Qu'en est-il des autres, du Maïs et du Sorgho spécialement, dont les grains, pas plus que les tiges, ne renferment jamais de fructosane?

Il est assez facile de séparer l'embryon des grains de Maïs; pour le Sorgho, l'opération est plus laborieuse, en raison de l'exiguïté et de l'adhérence du germe.

Dans un cas comme dans l'autre, le seul glucide soluble et saccharifiable des grains est le sucre de Canne, aussi bien dans les germes que dans l'albumen.

De par la présence ou l'absence du raffinose dans l'embryon, les céréales passées en revue se partagent ainsi en deux groupes, et cette division coïncide exactement, sans qu'on en voie bien la raison, avec la répartition des fructosanes dans l'albumen et la tige de ces plantes.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur un hétéroside nouveau de* Betula alba *L.* Note de M. **Antonio Sosa**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

La méthode biochimique, appliquée aux écorces de *Betula alba* L., nous ayant révélé la présence de principes hydrolysables par l'émulsine des

amandes, nous en avons tenté l'extraction et nous avons pu retirer des écorces du tronc et des grosses branches un hétéroside nouveau auquel nous avons donné le nom de *bétuloside*. Les jeunes rameaux ne nous ont pas permis d'extraire de bétuloside.

Préparation. — 1^{kg} d'écorce fraîche est épuisé à l'alcool bouillant à 80° pendant 20 minutes. Les écorces épuisées sont hachées et traitées par du nouvel alcool. L'alcool est évaporé et le résidu est repris par l'eau tiède.

Il se précipite une grosse quantité d'un produit formé principalement de bétulol (autrefois bétuline). On filtre; la solution aqueuse est alors agitée avec de l'éther, puis additionnée de magnésie calcinée (100^{g} par kilogramme d'écorce fraîche).

La pâte obtenue est mise à sécher à l'étuve. Le résidu est épuisé par l'alcool à 95° bouillant. La solution alcoolique est distillée à sec et le résidu est repris par l'ester acétique hydraté bouillant. Le glucoside cristallise par refroidissement. On le purifie par cristallisation dans l'eau, puis dans l'alcool absolu. Le rendement est de 3^{g} de bétuloside pur par kilogramme d'écorce fraîche. Ce procédé est le plus simple, mais on peut obtenir cet hétéroside par défécation plombique; les rendements sont identiques.

Propriétés physiques. — Le bétuloside cristallise en tablettes incolores, inodores, de saveur amère, solubles dans l'eau froide, beaucoup plus solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool à 95° froid.

Point de fusion $= +190°$ (corr.).

$$[\alpha]_D = -44°,3 \qquad (\alpha = -3°30'; \; p = 0,792^{g}; \; v = 50^{cm^3}; \; l = 5^{dm}).$$

Le bétuloside cristallise anhydre.

Propriétés chimiques. — Le bétuloside ne renferme pas d'azote, il ne réduit pas la liqueur cuproalcaline; avec l'acide sulfurique concentré, il donne lentement une coloration orangée : le groupement prosthétique fournit la même coloration. Le bétuloside est facilement hydrolysable par l'émulsine : l'hydrolyse sulfurique le dédouble également, mais elle altère le groupement prosthétique.

Hydrolyse par l'émulsine. — 5^{cm^3} d'une solution aqueuse de bétuloside (à 1,51 pour 100; $\alpha = -1°21'$) sont mélangés à un égal volume de solution d'émulsine (à 1 pour 100; $\alpha = -10'$). On suit la réaction au polarimètre. Après 4 heures, elle est terminée et la solution présente une déviation de $+18'$. Il s'est formé $20^{mg},5$ de sucre réducteur exprimé en glucose. L'indice de réduction diastasique est voisin de 386. Le bétuloside

fournit par hydrolyse fermentaire 54,3 pour 100 d'un sucre réducteur dont le pouvoir rotatoire est voisin de celui du glucose.

Nous avons tenté l'extraction du groupement prosthétique et du sucre réducteur.

5^g de bétuloside sont hydrolysés par l'émulsine. La solution est épuisée par l'éther pour enlever le groupement prosthétique.

La solution aqueuse est versée dans l'alcool bouillant qui coagule l'émulsine. La solution filtrée est évaporée à sec dans le vide; l'extrait est repris par l'alcool à 95°. On obtient ainsi $1^g,20$ de cristaux blancs de saveur faiblement sucrée, doué de mutarotation descendante et dont le pouvoir rotatoire stable en solution aqueuse est

$$[\alpha]_D = +52^\circ,2\ (\alpha = +2^\circ,7';\ v = 10^{cm^3};\ p = 0,203^g;\ l = 2^{dm}).$$

La phénylosazone fond à + 229° (bloc Maquenne). C'est du *d*-glucose.

La solution éthérée est desséchée avec du SO^4Na^2 anhydre. On filtre et par évaporation, on obtient $2^g,50$ de cristaux blancs fondant à + 81°, très peu solubles dans l'eau froide. Ce produit est légèrement acide au tournesol et donne les réactions des phénols : coloration bleue très stable mais peu intense avec Cl^3Fe à 1 pour 100 (coloration disparaissant par agitation à l'éther), coloration verte avec le réactif de Liebermann; avec le glucose et SO^4H^2 concentré, coloration violette (réaction de Molisch) : il ne fournit pas la réaction de l'anhydride phtalique. Il ne réduit pas la liqueur cupro-alcaline; l'acide osmique à 1 pour 100 donne une coloration bleu noir. Il ne renferme pas de groupement méthoxylé.

Nous avons essayé de déterminer le poids moléculaire du bétuloside par la microméthode de Rast : cette méthode a donné de mauvais résultats. Pour le produit non glucidique, les résultats ont été plus concordants : 179 et 181.

Le poids moléculaire du glucoside, calculé d'après la teneur en glucose, est de 332, ce qui donne pour le produit non glucidique un poids moléculaire de 170.

L'analyse élémentaire du bétuloside a fourni les résultats suivants :

	Trouvé.		Calculé pour $C^{16}H^{24}O^7$.
C pour 100	58,26	58,17	58,50
H pour 100	7,44	7,50	7,37

Le produit non glucidique a donné :

	Trouvé.		Calculé pour $C^{10}H^{14}O^2$.
C pour 100..........	71,88	71,99	72,25
H pour 100..........	8,50	8,51	8,49

L'équation d'hydrolyse peut s'écrire :

$$C^{16}H^{24}O^7 + H^2O = C^{10}H^{14}O^2 + C^6H^{12}O^6.$$

La quantité théorique de sucre réducteur formé par hydrolyse est 54,9. Nous avons trouvé 54,3.

L'indice de réduction théorique est de 375 (trouvé : 386).

Nous poursuivons l'étude chimique de ces produits.

CYTOLOGIE. — *La structure cytologique des* Bacillus enterothrix, camptospora, *Collin et de* Bacillospira (Spirillum) præclarum, *Collin.* Note de M. **A.-Ch. Hollande**, présentée par M. P.-A. Dangeard.

Ces microbes volumineux, sporulants, ont été découverts, en 1913, par Collin, dans le rectum des têtards. Ils mesurent respectivement 40 à $95^\mu \times 5^\mu$; 40 à $120^\mu \times 2$ à 4^μ; 50 à $140^\mu \times 2^\mu,5$ à 7^μ.

J'ai étudié la cytologie, encore inconnue, de ces microbes par les techniques aux éosinates du bleu de méthylène et à l'hématoxyline au fer après chromisation.

Chez tous les microbes considérés, le protoplasme est dense, homogène, basophile; absence de structure alvéolaire, ni corps central, ni périplaste. Les cellules ne sont pas cloisonnées; reproduction par division transversale (*fig.* 2); membrane limitante externe, fine, sans doubles contours. *Spirillum præclarum*, qui n'est pas un spirille et pour lequel je propose le nom *Bacillospira*, doit sa forme spirochétoïde à la présence d'une fascea [1] élastique, hélicoïdale, accolée à la surface externe de la membrane (*fa*, *fig.* 15).

Le protoplasme renferme des métanucléosomes et des corpuscules nucléosomiens. La substance cyanophile des métanucléosomes (*m*) existe en quantité très variable d'un individu à l'autre pour une même espèce. Les contours des métanucléosomes sont très irréguliers (*m*, *fig.* 1, 4, 5, 12).

Les corpuscules nucléosomiens mesurent $0^\mu,01$ et sont disposés par

(1) Cf. *Archiv. Zool. exp. et gén.*, **62**, IV, 1924, p. 309.

groupe de deux, diversement répartis dans le protoplasme (*n*, *fig.* 2, 5);

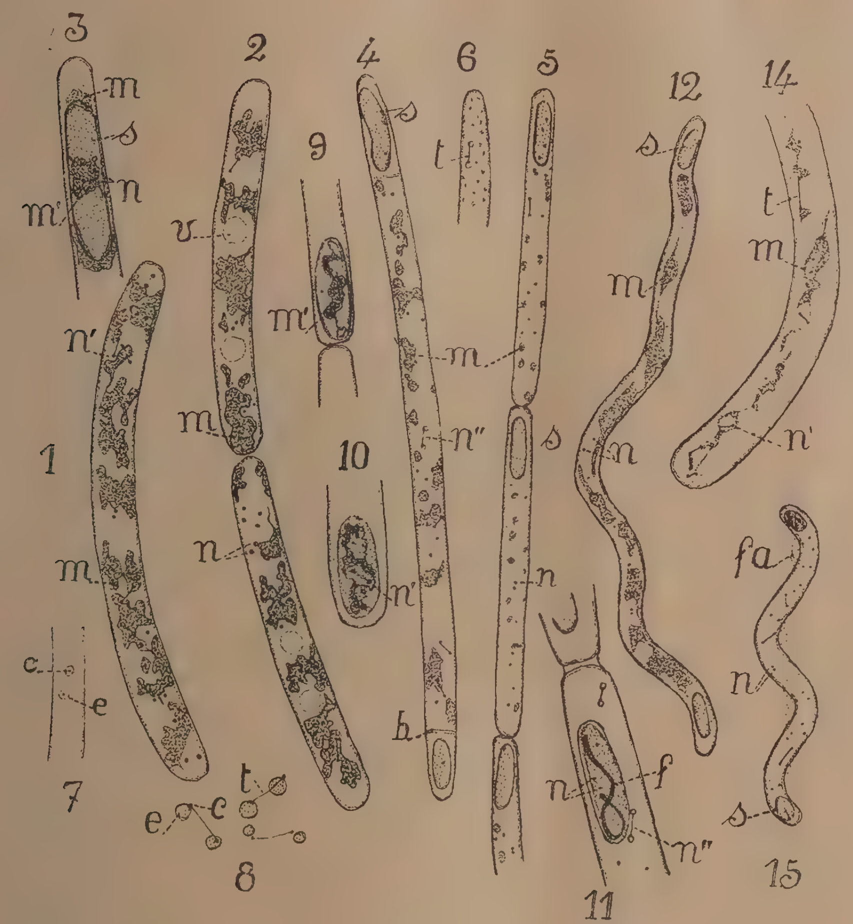


Fig. 1, 2. *Bacillus collini.* — Fig. 4. *Bac. camptospora.* — Fig. 5, 6. *Bac. enterothrix.* — Fig. 12, 14, 15. *Bacillospira* (*Spirillum*) *praeclarum.* — Fig. 3. *Spore de Bac. collini.* — Fig. 9, 10, 11. Spores de *Bacillus enterothrix.* — Fig. 8. Appareil nucléosomien schématisé : *e*, épinucléosome ; *c*, centronucléosome; *t*, tractus intercentronucléosomien; *m* et *m'*, métanucléosomes; *n*, nucléosomes au repos ou (*n'* et *n"*) en division; *s*, spores; *fa*, fascea; *v*, vacuoles. — Fig. 14. Forme jeune de *Bac. præclarum.* — Fig. 1 à 3. 9 à 11. 14. *c. cl.* × 1200. — Fig. 4 à 6. *c. cl.* × 400, fix^{n} vap. osmiques + sublimé; col^{n}. éosinates (48^{h}, dilution 1 p. 40). — Fig. 7. *c. cl.* × 900. — Fig. 15. *c. cl.* × 350; fix^{n} Bouin-cuprique et postchromisation; col^{n} Hématoxyline-fer.

ils sont fréquemment en division (*n'*, *fig.* 1, 14). Chaque corpuscule est

formé, comme chez les Cyanophycées, d'un appareil nucléosomien [1] (*n''*, *fig.* 4, et *t*, *fig.* 6).

L'épinucléosome (*e*, *fig.* 8) ne paraît pas être entouré de substance fuchsinophile après technique mitochondriale; périphériquement à ce dernier, il existe néanmoins parfois (*Bac. camptospora*) une substance qui se teint métachromatiquement en rouge par le bleu polychrome et le bleu de Löffler (corpuscules métachromatiques périépinucléosomiens comparables à ceux des Cyanophycées). L'épinucléosome, érythrophile aux éosinates, se divise par clivage; le centronucléosome, cyanophile aux éosinates et sidérophile à l'hématoxyline, se divise par étirement; il y alors formation d'un tractus intercentronucléosomien (*t*, *fig.* 6; *n''*, *fig.* 4, 11). La structure cytologique des formes jeunes, petites, est semblable à celle des formes évoluées les plus grandes; j'ai noté l'absence de paranucléosome primaire [2] ; je n'ai pas observé la formation de phytoschizonte.

J'homologue l'épinucléosome à un paranucléosome secondaire [2], *biologiquement fixé* au cours de l'évolution microbienne; le microbe n'ayant plus ainsi à faire l'effort de l'élaboration de paranucléosomes; le centronucléosome correspond au nucléosome des Bactéries.

Une structure cytologique semblable se retrouve chez *Bacillus collini*, n. sp., du rectum des têtards (*fig.* 1, 2, 3,).

La formation de la spore est précédée d'une augmentation de la basophilie du protoplasme apical qui, souvent, se sépare du reste cellulaire par une pseudomembrane transverse préapicale (*b. fig.* 4); il y a au début sécrétion abondante de substance cyanophile (*m'*, *fig.* 9, 10); celle-ci se condense ensuite et se dispose finalement en un filament (*f*, *fig.* 11) contourné en *s* ou en 8. Présence, par germe sporal, de 2 à 6 corpuscules nucléosomiens, en division (*n'*, *fig.* 10) ou non (*n*, *fig.* 11), parfois chargés de substance métachromatique.

On doit noter que, bien qu'au repos, le germe sporal ne présente pas de membrane nucléaire entourant le métanucléosome; ce dernier étant homologable à la substance sidérophile du noyau diffus des Cyanophycées.

De tels microbes peuvent être regardés comme des espèces intermédiaires reliant les *Bacteriacea* aux *Cyanophycea*.

---

(1) *C. R. Soc. Biol.*, 109, 1932, p. 1359; *Arch. Zool. exp. et gén.*, 75, 1933, fasc. VIII, p. 175.

(2) *C. R. Soc. Biol.*, 113, 1933, p. 120.

EMBRYOGÉNIE. — *La détermination tardive, au temps de la gastrulation, du centre organisateur des Amphibiens, démontrée chez le Discoglosse par l'ascension expérimentale de la lèvre dorsale*. Note de M. **Paul Wintrebert**, présentée par M. Maurice Caullery.

L'œuf du Discoglosse possède un centre organisateur (¹) qui, par induction mitogénétique propagée, commande, dans la paroi blastuléenne dorsale la formation des ébauches axiales présumées. J'ai tenté de découvrir les rapports de ce centre avec le centre d'organisation de Spemann. Tous les embryologistes, à ma connaissance, sont partisans d'une détermination précoce de celui-ci. Pour Spemann (²) il « date probablement du changement de place du matériel de l'œuf indivis, qui suit la fécondation et produit le croissant gris ».

Frankhauser (³) conclut d'expériences de ligature, faites sur l'œuf insegmenté du Triton, qu'il est présent 20 minutes après la fécondation et qu'il peut même exister dans l'œuf vierge au début des processus de maturation. Chez les Anoures, Brachet (⁴) fixe son origine à l'apparition du croissant gris et estime, dès 1906, que les localisations germinales sont définitivement stabilisées 1 heure 30 après l'insémination. Pasteels (⁵) va plus loin; pour lui, l'œuf d'Anoure possède, de 20 à 35 minutes après la fécondation et peut-être avant elle, non seulement un centre organisateur défini, mais encore des territoires organo-formateurs déterminés en dehors de lui.

Mes résultats sont en opposition complète avec ces données.

Le mode opératoire adopté est l'asphyxie de l'hémisphère végétatif de l'œuf chorial du Discoglosse, dans une cuvette de cire à modeler, étroitement appliquée sur lui, où il est maintenu à T. 20° C., pendant 5 heures. Les œufs, mis en cuvette au stade de 128 blastomères environ, ont auparavant reçu deux marques colorées, l'une au pôle végétatif, l'autre au côté dorsal de l'équateur. La lèvre dorsale, qui normalement se forme à 18° du pôle végétatif, peut être, par ce procédé, relevée jusqu'à l'équateur,

(¹) Wintrebert, *Comptes rendus*, **195**, 1932, p. 908; **196**, 1933, p. 571.

(²) Spemann, *Proc. Roy. Soc. London*, Série B, **102**, 1928, p. 181.

(³) Fraukhauser, *Roux' Arch.*, **122**, 1930, p. 724.

(⁴) Brachet, *L'œuf et les facteurs de l'ontogenèse*, 1931, 2ᵉ édition, p. 240, 345, 370.

(⁵) Pasteels, *Arch. de Biologie*, **43**, 1933, p. 570.

c'est-à-dire de 72°. Le raccourcissement du tronc suit le progrès de cette élévation, de telle sorte que les embryons survivants peuvent être classés en quatre lots : 3/4 tronc pour 18° d'ascension, 1/2 tronc pour 36°, 1/4 tronc pour 44°, o tronc pour 72°. Sur 100 œufs traités, 7 ont été obtenus dans ce dernier lot; leur lèvre dorsale s'enroule à l'équateur; leur plaque médullaire, courte et large, est réduite au cerveau ; elle est bordée en arrière par un gros bourrelet blastoporal. Dans la suite, la gouttière cérébrale se ferme et le germe se contracte en têtard ; celui-ci, dans les cas heureux, se trouve pourvu d'une tête complète et symétrique, dont le volume considérable est disproportionné à celui du tronc; mais le tronc peu à peu s'allonge et peut même se compléter sans production de *spina bifida*. Les coupes montrent la présence d'un toit archentérique, normalement composé d'une plaque préchordale et d'une corde impaire flanquée de somites pairs.

Si l'on consulte les plans d'ébauche du Discoglosse précédemment tracés ([1]), on voit que la lèvre dorsale, relevée de 36°, se forme dans la plaque médullaire présumée et qu'une élévation de 63° la place au-dessus de toutes les ébauches axiales de la blastula. Les rapports qui lient le centre ordonnateur et son champ d'induction mitogénétique au centre organisateur peuvent donc être conçus de la façon suivante. Le champ mitogénétique de la blastula est *équipotentiel*. Le trait de la lèvre dorsale marque seul le groupe cellulaire auquel échoit la destinée de constituer le centre d'organisation et fixe en même temps le moment de sa détermination.

La pénétration, dans le milieu intérieur de l'œuf, des cellules qui se contractent en formant la lèvre dorsale ([2]) change leurs propriétés et transforme l'induction purement mitogénétique dont elles sont pourvues en une induction organisatrice d'une nature tout à fait différente. Les territoires enroulés à la suite du premier segment invaginé, devenu centre organisateur, subissent sa loi et sont déterminés par lui suivant leur ordre d'enroulement et leur distance au plan de symétrie de la lèvre dorsale; ainsi l'unité du développement est assurée. Mais la condition nécessaire de leur dépendance est que ces territoires soient reliés à l'organisateur par un champ d'induction continu. En effet, tout fragment du champ d'induction mitogénétique séparé de l'organisateur primaire par un territoire neutre, acquiert, après son invagination, du fait même de son isolement (greffes, retournements, etc.), la faculté de constituer un organisateur primaire séparé.

([1]) Wintrebert, *Comptes rendus*, **193**, 1931, p. 447.

([2]) Wintrebert, *Comptes rendus*, **193**, 1931, p. 493.

Ces résultats sont d'accord avec les faits expérimentaux positifs découverts par Spemann et son école et spécialement avec les résultats obtenus par Bautzmann (1) au moyen de greffes méthodiques de la zone marginale; mais ils conduisent à les interpréter différemment. La zone marginale dorsale correspond, chez les Amphibiens, au champ d'induction mitogénétique de la blastula. Son ablation totale (Goerttler) (2) empêche la gastrulation. Son pouvoir tient donc essentiellement aux propriétés d'induction propagées par le centre ordonnateur et non à ce que son domaine coïncide éventuellement, comme chez les Urodèles, avec le territoire présumé de l'enroulement mésodermique normal. Chez le Discoglosse, par exemple, elle dépasse en haut celui-ci et la capacité d'édifier un centre d'organisation appartient tout autant au département médullaire présumé et à l'ectoderme équatorial qu'aux territoires ento-mésodermiques sous-jacents.

MÉCANIQUE ANIMALE. — *Contribution à l'étude du mécanisme du vol chez les Insectes.* Note de MM. **A. Magnan**, **A. Sainte-Laguë** et **Cl. Magnan**, présentée par M. d'Arsonval.

Grâce aux cinématographies d'insectes en vol et d'effets du coup d'aile obtenus par l'un de nous (3), grâce à la mise en évidence tout d'abord d'un courant d'air dirigé vers le bas et provoqué par l'abaissement du plan alaire et aussi d'un courant d'air dirigé vers l'arrière, créé en premier lieu par l'action des rigoles (4) existant à la face inférieure de l'aile pendant l'abaissée et ensuite par le plan alaire pendant la relevée (5), il nous a été possible d'aborder utilement l'étude du mécanisme du vol battu chez les Insectes et en particulier chez les Diptères.

Sustentation. — Quand un Diptère vole le corps horizontal en progressant, l'abaissée de ses ailes déplace vers le bas une colonne d'air qui, par réaction, contre-balance l'action de la pesanteur. Cette colonne, étant donnée l'amplitude de l'angle de battement, est sensiblement équivalente

---

(1) Bautzmann, *Roux' Arch.*, 108, 1926, p. 313-320.

(2) Goerttler, *Zeitschr. f. Anat. u. Entw.*, 80, n° 7, 1926, p. 341.

(3) A. Magnan, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 999.

(4) A. Magnan et Cl. Magnan, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1369 et 1698.

(5) A. Magnan et A. Sainte-Laguë, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1171.

aux deux tiers d'un cylindre ayant pour rayon la longueur de l'aile et pour hauteur la largeur moyenne de l'aile.

Dans le cas d'une Volucelle (*Volucella plumata* Meig.) cette masse d'air est égale à chaque abaissée qui dure environ les deux tiers du battement à

$$\frac{\pi R^2 H \times 2}{3} = 3,14 \times 1,7 \times 0,4 \times \frac{2}{3} = 1^{cm^3},4$$

et pour 120 battements par seconde à 170^{cm^3}, soit 1/5,8 de litre ou $0^g,22$ d'air.

En utilisant le théorème des quantités de mouvement et en appliquant la formule $F\,dt = m\,dv$ dans laquelle F représente le poids à soulever, m la masse d'air mise en mouvement et v sa vitesse, on a pour une seconde $F = mv$, ce qui permet de calculer le poids sustenté lorsqu'on a déterminé les autres inconnues. L'expérience nous ayant montré que la vitesse moyenne du centre de poussée de l'aile d'une telle volucelle est 3,3 m/sec environ, on trouve ainsi

$$F = 0,170 \times 1,3 \times \frac{981}{1000} \times 330 = 73^{mg}$$

en chiffres ronds. Or l'animal pèse 73^{mg}. Il est donc sustenté pendant l'abaissée. Il l'est aussi pendant la relevée de l'aile, si l'on tient compte du courant d'air dû à l'action des rigoles, dirigé alors vers le bas et ayant même débit et même vitesse que pendant le coup descendant.

Propulsion. — Nos expériences ont mis en évidence un débit d'air d'environ 100^{cm^3} par seconde créé par les rigoles déjà signalées, dirigé vers l'arrière et donnant, par réaction, une propulsion. En appliquant le théorème de la conservation des quantités de mouvement entre une masse d'air de $0^g,13$ et de vitesse égale à 1 m/sec et un animal de 73^{mg} et de vitesse V, on a

$$MV = mv,$$

d'où

$$V = \frac{m}{M} v = 1,8 \times 1 = 1,8 \text{ m/sec},$$

qui correspond à une vitesse contrôlée de la volucelle. Quand la vitesse de l'air est, au lieu de 1 m/sec, 2,2 m/sec, chiffre trouvé comme maximum, la vitesse de la mouche V passe à 4 m/sec. Pendant la relevée de l'aile, il existe aussi un courant d'air vers l'arrière dû au recul du plan alaire et qui fournit des valeurs analogues.

Vol au point fixe. — La sustentation de la volucelle étant assurée, il

suffit, à nombre de battements égal, que le débit de l'air à l'arrière de l'aile devienne nul. Or, si l'insecte abaisse son aile à plat perpendiculairement à l'axe du corps et la relève de même dans un plan vertical, ce qui se produit dans le vol au point fixe et non plus d'arrière en avant et de haut en bas et inversement comme dans le vol normal avec progression, la composante de propulsion de la vitesse, normale à la rigole d'entrée de l'air, sera presque nulle, d'où arrêt du débit et vol sur place.

Puissance. — L'énergie minima nécessaire pour obtenir le vol est donnée en ce qui concerne la sustentation par $1/2\, mv^2$. Pendant l'abaissée de l'aile, on a

$$W = \frac{1}{2}\, 0{,}22.330^2 = 0{,}11 \times 109000 = 10^4 \text{ ergs},$$

en chiffres ronds ou, en kilogrammètres, $10^4/10^8 = 10^{-4} = 0^{\text{kg}},0001$, et, par kilogramme d'animal, $1{,}4$ kgm/sec.

Pendant la relevée $W = 0{,}7$ kgm/sec.

L'énergie minima nécessaire pour la propulsion ressort de même à $0^{\text{g}},05$ pendant l'abaissée, ou par kilogramme d'animal à 0,1 kgm/sec environ et à 0,05 kgm/sec pendant la relevée.

Soit en conséquence une puissance de vol normal de

$$1{,}4 + 0{,}7 + 0{,}1 + 0{,}05 = 2{,}25 \text{ kgm/sec par kilogramme},$$

puissance à laquelle il faut ajouter l'excédent de puissance trouvée par des essais au frein dynamométrique et égale à 0,4 kgm/sec par kilogramme, d'où une puissance totale du moteur animal en question de 2,65 kgm/sec par kilogramme.

L'expérience ayant montré que le k des ailes de volucelle était inférieur à 0,01, la réaction de l'air sur le plan battant n'accroît guère la sustentation de l'insecte et ne provoque qu'une assez faible dépense d'énergie supplémentaire. Ajoutons enfin que nous n'avons pas tenu compte dans cette étude de l'effet de vide dû à l'abaissement des deux ailes et à leur relevée, ce qui a probablement pour résultat de créer une dépression au-dessus de l'animal aidant à sa sustentation et une dépression à l'avant facilitant sa progression.

PARASITOLOGIE. — *Sur le cycle évolutif d'un Ténia de Serpent.* Note de MM. **Ch. Joyeux** et **Jean-G. Baer**, présentée par M. M. Caullery.

Nous avons eu dernièrement l'occasion d'autopsier un certain nombre de Couleuvres, *Tropidonotus natrix* L., provenant des environs de Bologne (Italie), et avons constaté que toutes avaient l'intestin bourré de Cestodes. Un examen rapide nous a permis de voir qu'il s'agissait de Ténias rentrant dans le genre *Ichthyotænia* (*Crepidobothrium*). Vu l'état chaotique de ce genre, nous ne pouvons donner ici qu'une détermination provisoire en attendant la publication de notre travail définitif qui contiendra une révision complète de tout le groupe. Pour l'instant donc, nous rapportons notre Ver à *Ichthyotænia* (*Crepidobothrium*) *racemosa* (Rudolphi, 1819). La présence de ce Ver chez *Tropidonotus natrix* L. n'a encore jamais été signalée. D'autre part, c'est la première fois que l'on trouve un Ténia de ce genre en Europe.

Comme nous disposions d'un matériel abondant, nous avons tenté d'élucider le cycle évolutif de ce Ver. Les œufs ont 80 à 84 μ de diamètre; l'embryophore, à paroi chitineuse, mesure 30 à 38 μ de diamètre et l'embryon lui-même, 19 μ. Ces œufs ont été placés dans un bocal contenant plusieurs espèces d'Entomostracés appartenant aux genres, *Cyclops*, *Daphnia* et *Cypris*. Ils ont été également mis en contact avec des *Gammarus*. Seuls les *Cyclops* se sont infestés, les autres Crustacés restant indemnes.

Après dix-sept heures de contact avec les œufs, les *Cyclops* montrent des onchosphères libres dans leur cavité générale. Au bout de quarante heures, ces parasites sont très mobiles et mesurent 24 μ de diamètre. Six jours plus tard, les onchosphères ont 46 à 53 μ sur 23 μ. On voit apparaître de grandes cellules claires au centre de la larve. Au bout de neuf jours, l'accroissement est considérable, les larves très mobiles, s'allongent et se rétractent sans cesse; elles ont alors 110 à 222 μ de long, sur 72 à 76 μ de large. Douze jours après l'infestation, on trouve une larve procercoïde rudimentaire longue de 475 à 570 μ et large de 95 μ. Le scolex est ébauché à l'une des extrémités de la larve et l'on voit les six crochets de l'onchosphère à l'autre extrémité.

Au bout de quinze jours, la larve procercoïde est définitivement formée; elle a 665 μ de long; l'extrémité postérieure est pourvue d'un cercomer long

de 95 μ portant les crochets embryonnaires. Le scolex est bien visible et l'on aperçoit nettement, entre les quatre ventouses, une masse arrondie, formée de grosses cellules à contenu granuleux, et qui débouchent au sommet du scolex. Le corps du procercoïde contient des granulations calcaires d'assez grande taille, dont le nombre va en augmentant à partir de ce stade. Deux jours plus tard, le procercoïde a perdu sa queue, et le scolex est invaginé; *il s'est donc formé un plérocercoïde dans le Crustacé.*

Les *Cyclops* ainsi infestés ont été introduits dans un bocal contenant des Têtards de Grenouille rousse et des alevins, longs d'environ 3^{cm}, de Truite arc-en-ciel, provenant d'un établissement de pisciculture. Sept jours plus tard, nous avons retrouvé les plérocercoïdes dans la cavité générale des Truites. Mais jusqu'à présent nous n'avons pas réussi à infester les Têtards. D'autres expériences sont en cours, afin de déterminer si les Couleuvres peuvent s'infester directement en avalant des *Cyclops* contenant les plérocercoïdes. *Si tel était le cas, nous aurions ici un cycle abrégé dans lequel le deuxième hôte intermédiaire est facultatif, mais non nécessaire.*

A 15^{h}45^{m} l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17^{h}.

É. P.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances du mois de mai 1933 (*suite et fin*).

Le camphre et ses dérivés, par R. Cornubert. Paris, Masson et Cie, 1933; 1 vol. 26cm. (Présenté par M. M. Delépine.)

Les poissons et le monde vivant des eaux. Études ichthyologiques et philosophiques. Tome VI : *Le Littoral et la Haute-Mer*, par Louis Roule. Paris, Librairie Delagrave, 1933; 1 vol. 25cm,5. (Présenté par M. L. Joubin.)

Bibliographie de J. J. Berzelius, par Arne Holmberg. Première Partie : *Ouvrages imprimés.* Uppsala, Almövist & Wiksells Boktryckeri-A. B, 1933; 1 vol. 22cm,5.

Sur quelques Algues phéosporées de Guéthary (*Basses-Pyrénées*), par Camille Sauvageau. Extrait du *Bulletin de la Station biologique d'Arcachon*, Tome 30, 1933. Bordeaux, Imprimerie Delmas-Chapon-Gounouilhou; 1 vol. 24cm.

Nicolas Vauquelin (1763-1829). *Hommage des pharmaciens normands*, s. l., s. d.; 1 fasc. 24cm.

Les courants alternatifs. Méthodes générales pour le calcul des courants sinusoïdaux, par A. Blondel. In *Encyclopédie d'électricité industrielle.* Paris, J.-B. Baillière et fils, 1933; 1 vol. 23cm,5.

Résolution pratique des problèmes de discontinuité de fonctionnement dans les installations de chauffage central, par André Nessi et Léon Nisolle. Paris, Dunod, 1933; 1 vol. 27cm.

Il sistema Atomico dell' Universo. Teoria Fisica, par Petraroja Ludovico. Fasc. 1 (Puntate N. 1-2-3-4). Portici, E. Della Torre, 1933; 1 fasc. 27cm.